

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-269549

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

---

(51)Int.Cl.

B22D 11/06  
B22D 11/06  
B22F 1/00  
B22F 3/00  
H01F 1/053  
H01F 41/02

---

(21)Application number : 04-097023

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 24.03.1992

(72)Inventor : FUKUNO AKIRA

NAKAMURA HIDEKI

YONEYAMA TETSUTO

---

(54) COOLING ROLL, MANUFACTURE OF MATERIAL FOR PERMANENT MAGNET, AND MATERIAL AND MATERIAL POWDER FOR PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a material for permanent magnet having a stable performance because of little change of its cooling speed caused by a change of circumferential speed of a cooling roll.

CONSTITUTION: The cooling roll is used for manufacturing the material for permanent magnet by cooling a melted metallic alloy containing R (R means one or more of rare earth elements including Y), Fe or Fe and Co and B. The cooling roll is provided with grooves extending to a direction toward the circumferential face on its circumferential face. In an arbitrary cross section including the shaft, the average distance between adjacent grooves in an area in contact, at least, with the melted metal is 100-300 $\mu$ m.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.02.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3248942

[Date of registration] 09.11.2001

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection] 2001-04286

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection] 22.03.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-269549

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| B 2 2 D 11/06            | 3 3 0 A | 7362-4E |     |        |
|                          | 3 7 0 A | 7362-4E |     |        |
| B 2 2 F 1/00             |         | W       |     |        |
| 3/00                     |         | D       |     |        |

H 0 1 F 1/ 04

H

審査請求 未請求 請求項の数14(全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-97023

(22)出願日 平成4年(1992)3月24日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 福野 亮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 中村 英樹

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 米山 哲人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 冷却ロール、永久磁石材料の製造方法、永久磁石材料および永久磁石材料粉末

(57)【要約】

【構成】 R(ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。)と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する合金溶湯を冷却して永久磁石材料を製造するための冷却ロールであって、周方向に延びる溝を周面に有し、軸を含む任意の断面において、少なくとも合金溶湯が接触する領域での隣り合う溝同士の間隔の平均が100～300μmである冷却ロール。

【効果】 冷却ロールの周速度変化による冷却速度の変化が小さいため、安定した性能の永久磁石材料が得られる。周速度変更により磁石厚さを変える場合でも、冷却速度の変化が小さくて済む。溝間距離が揃っているため、結晶粒径のバラツキを小さくできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 R（ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。）と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する合金溶湯を冷却して永久磁石材料を製造するための冷却ロールであって、

周方向に延びる溝を周面に有し、軸を含む任意の断面において、少なくとも合金溶湯が接触する領域での隣り合う溝同士の距離の平均が100～300 $\mu$ mであることを特徴とする冷却ロール。

【請求項2】 少なくとも合金溶湯が接触する領域における周面の中心線平均粗さ（Ra）が0.07～5 $\mu$ mである請求項1に記載の冷却ロール。

【請求項3】 少なくとも合金溶湯が接触する領域での前記溝の深さの平均が1～50 $\mu$ mである請求項1または2に記載の冷却ロール。

【請求項4】 前記溝が螺旋状に形成されている請求項1ないし3のいずれかに記載の冷却ロール。

【請求項5】 基材と、この基材周面の少なくとも合金溶湯の接触する領域に形成されたCr表面層とを有し、前記基材の熱伝導度が前記Cr表面層の熱伝導度より高い請求項1ないし4のいずれかに記載の冷却ロール。

【請求項6】 前記Cr表面層の厚さが、10～100 $\mu$ mである請求項5に記載の冷却ロール。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の冷却ロールの周面に、ノズルから合金溶湯を吐出して冷却する工程を有することを特徴とする永久磁石材料の製造方法。

【請求項8】 前記冷却ロールをその軸がほぼ水平となるように配設し、片ロール法により前記合金溶湯を冷却する方法であって、

ノズルの中心および冷却ロールの軸を含む平面の冷却ロール回転方向先側に合金溶湯を吐出し、

合金溶湯が冷却ロール周面に衝突する位置をA、ノズルの中心をBとしたとき、Aにおける周面の接面と直線ABとがなす角度 $\phi$ を45～78°とし、

Bを通る鉛直線と冷却ロール周面との交わる位置をCとしたとき、直線BCの長さを1～7mmとし、

冷却時の雰囲気圧力を90 Torr以下とし、

ノズル内における合金溶湯の上面と下面との圧力差を0.1～0.5 kgf/cm<sup>2</sup>として合金溶湯の冷却を行なう請求項7に記載の永久磁石材料の製造方法。

【請求項9】 長さ方向に延びる凸条を少なくとも一方の主面に有し、隣り合う凸条同士の距離の平均が100～300 $\mu$ mであることを特徴とする永久磁石材料。

【請求項10】 前記凸条を有する主面の中心線平均粗さ（Ra）が0.05～4.5 $\mu$ mである請求項9に記載の永久磁石材料。

【請求項11】 前記凸条の高さの平均が0.7～30 $\mu$ mである請求項9または10に記載の永久磁石材料。

【請求項12】 任意の位置で測定された厚さの標準偏

差が4 $\mu$ m以下である請求項9ないし11のいずれかに記載の永久磁石材料。

【請求項13】 請求項1ないし6のいずれかに記載の冷却ロールを用いて製造された請求項9ないし12のいずれかに記載の永久磁石材料。

【請求項14】 請求項9ないし13のいずれかに記載の永久磁石材料を粉砕して製造されたことを特徴とする永久磁石材料粉末。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、R（RはYを含む希土類元素である。以下同じ。）と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含むR-Fe-B系の永久磁石材料を、急冷法により製造するための冷却ロールと、この冷却ロールを用いて永久磁石材料を製造する方法と、永久磁石材料と、永久磁石材料粉末とに関する。

【0002】

【従来の技術】高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積32 MGOeのものが量産されている。しかし、このものはSm、Coの原料価格が高いという欠点を有する。希土類元素の中では原子量の小さい元素、例えば、セリウムやプラセオジウム、ネオジウムは、サマリウムよりも豊富にあり価格が安い。また、FeはCoに比べ安価である。そこで、近年、Nd-Fe-B等のR-Fe-B系磁石が開発され、特開昭60-9852号公報では高速急冷法によるものが開示されている。

【0003】高速急冷法は、金属の溶湯を冷却基体表面に衝突させて急冷し、薄帯状、薄片状、粉末状などの金属を得る方法であり、冷却基体の種類により、片ロール法、双ロール法、ディスク法等に分類される。これらの高速急冷法のうち、片ロール法では冷却基体として1個の冷却ロールを用いる。そして、溶湯状の合金をノズルから射出し、ノズルに対して回転している冷却ロールの周面に衝突させ、冷却ロール周面と接触させることにより合金を一方向から冷却し、通常、薄帯状の急冷合金を得る。合金の冷却速度は、通常、冷却ロールの周速度により制御される。片ロール法は、機械的に制御する部分が少なく安定性が高く、経済的であり、また、保守も容易であるため汎用されている。双ロール法は、一對の冷却ロールを用い、これらの冷却ロール間に溶湯状の合金を挟んで対向する二方向から冷却する方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】片ロール法では、一般に、冷却ロール表面に接触する側（以下、ロール面側という。）の冷却速度を最適範囲に設定すると、その反対側（以下、フリー面側という。）の冷却速度が不十分となり、ロール面側では好ましい結晶粒径となるが、フリー面側では粗大粒となって高い保磁力が得られなくなる。

【0005】一方、フリー面側の結晶粒径が好ましい範囲となるように冷却すると、ロール面側の冷却速度が極端に大きくなり、ロール面側は殆どアモルファス状態となって高い磁気特性が得られなくなる。

【0006】このため、従来は急冷合金全体として好ましい粒径の結晶粒が最も多くなるように冷却ロールの周速度を設定し、これを最適周速度としている。

【0007】しかし、上記のようにして決定された最適周速度は極めて狭い範囲となり、合金の組成や冷却ロールの材質によっても異なるが、例えば25m/sを中心として±0.5~2m/s程度である。このため、周速度を厳密に制御しなければならず、低コストにて量産することが困難である。

【0008】ところで、好ましい結晶粒径の領域の範囲（冷却方向の厚さ）はほぼ一定であり、薄帯の厚さにあまり依存しないため、薄帯の厚さを薄くしたほうが薄帯全体としての磁気特性は向上する。合金溶湯のノズルからの射出量が一定である場合、薄帯の厚さは冷却ロールの周速度に依存するため、周速度を速くすれば薄い薄帯が得られるが、上記したように合金の組成により最適周速度が決まっているので、周速度を速くして薄帯の厚さを減少させるためには冷却ロール自体を換える必要があり、実用的ではない。

【0009】一方、合金溶湯の射出量を少なくすれば薄帯の厚さは減少するが、R-Fe-B系合金の溶湯はノズル構成材料と反応し易いため、連続使用したときにノズルが閉塞し易い。このため、工業的に量産する場合、ノズル径をむやみに細くすることはできない。

【0010】さらに、上記の最適周速度で冷却を行なった場合でも、ロール面側とフリー面側とでは結晶粒径に10倍程度前後の差が生じ、好ましい結晶粒径が得られる領域が極めて狭くなってしまい、急冷合金の冷却方向で各種磁気特性が不均一となってしまふ。

【0011】このため、急冷合金を粉碎したとき、得られる磁石粉末中には高磁気特性の磁石粒子と低磁気特性の磁石粒子とが混在することになり、この磁石粉末を樹脂バインダ中に分散しボンディッド磁石とした場合、磁石全体として高磁気特性が得られない。

【0012】一方、双ロール法ではフリー面が存在しないので、薄帯の対向する表面での結晶粒径はほぼ同等となる。しかし、ロール面と薄帯中央付近では冷却速度が違ふため、片ロール法と同様に結晶粒径の違いが問題となる。

【0013】このような事情から、本発明者らは特願平2-131492号において、磁気特性の周速度依存性を低くするための冷却ロールとして、周面の中心線平均粗さRaを所定範囲に設定した冷却ロールを提案している。

【0014】また、特願平2-163355号では、ロール面側の冷却速度とフリー面側の冷却速度との差を小

さくするために、銅や銅合金等の冷却ロールにCr等からなる表面層を設けて、合金溶湯冷却の際の冷却ロールにおける熱移動を制御し、さらに、表面層の厚さを最適範囲に設定することを提案している。

【0015】本発明は、上記各提案をさらに改良し、より均一な結晶粒径のR-Fe-B系永久磁石材料を製造できる手段を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（14）の本発明により達成される。

（1） R（ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。）と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する合金溶湯を冷却して永久磁石材料を製造するための冷却ロールであって、周方向に延びる溝を周面に有し、軸を含む任意の断面において、少なくとも合金溶湯が接触する領域での隣り合う溝同士の距離の平均が100~300μmであることを特徴とする冷却ロール。

【0017】（2） 少なくとも合金溶湯が接触する領域における周面の中心線平均粗さ（Ra）が0.07~5μmである上記（1）に記載の冷却ロール。

【0018】（3） 少なくとも合金溶湯が接触する領域での前記溝の深さの平均が1~50μmである上記（1）または（2）に記載の冷却ロール。

【0019】（4） 前記溝が螺旋状に形成されている上記（1）ないし（3）のいずれかに記載の冷却ロール。

【0020】（5） 基材と、この基材周面の少なくとも合金溶湯の接触する領域に形成されたCr表面層とを有し、前記基材の熱伝導度が前記Cr表面層の熱伝導度より高い上記（1）ないし（4）のいずれかに記載の冷却ロール。

【0021】（6） 前記Cr表面層の厚さが、10~100μmである上記（5）に記載の冷却ロール。

【0022】（7） 上記（1）ないし（6）のいずれかに記載の冷却ロールの周面に、ノズルから合金溶湯を吐出して冷却する工程を有することを特徴とする永久磁石材料の製造方法。

【0023】（8） 前記冷却ロールをその軸がほぼ水平となるように配設し、片ロール法により前記合金溶湯を冷却する方法であって、ノズルの中心および冷却ロールの軸を含む平面の冷却ロール回転方向先側に合金溶湯を吐出し、合金溶湯が冷却ロール周面に衝突する位置をA、ノズルの中心をBとしたとき、Aにおける周面の接面と直線ABとがなす角度φを45~78°とし、Bを通る鉛直線と冷却ロール周面との交わる位置をCとしたとき、直線BCの長さを1~7mmとし、冷却時の雰囲気圧力を90Torr以下とし、ノズル内における合金溶湯の上面と下面との圧力差を0.1~0.5kgf/cm<sup>2</sup>として合金溶湯の冷却を行なう上記（7）に記載の永久磁石材料の製造方法。

【0024】(9) 長さ方向に延びる凸条を少なくとも一方の主面に有し、隣り合う凸条同士の距離の平均が100~300 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする永久磁石材料。

【0025】(10) 前記凸条を有する主面の中心線平均粗さ(Ra)が0.05~4.5 $\mu\text{m}$ である上記(9)に記載の永久磁石材料。

【0026】(11) 前記凸条の高さの平均が0.7~30 $\mu\text{m}$ である上記(9)または(10)に記載の永久磁石材料。

【0027】(12) 任意の位置で測定された厚さの標準偏差が4 $\mu\text{m}$ 以下である上記(9)ないし(11)のいずれかに記載の永久磁石材料。

【0028】(13) 上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の冷却ロールを用いて製造された上記(9)ないし(12)のいずれかに記載の永久磁石材料。

【0029】(14) 上記(9)ないし(13)のいずれかに記載の永久磁石材料を粉砕して製造されたことを特徴とする永久磁石材料粉末。

【0030】

【作用および効果】片ロール法および双ロール法では、冷却ロールの周速度が速くなるほど合金の冷却速度は増加する。これは、周速度が速くなると、単位時間あたりに供給される冷却ロール表面積が増加するためである。一方、冷却ロール周面に凹凸が存在すると、冷却ロール周面と接触した合金溶湯は、冷却ロール周面の凸部とは密着するが凹部との密着性が低く、周速度が速くなるほど凹部との密着性はさらに低下する。このため、周速度が速いほど冷却ロール周面と合金との接触面積が小さくなり、周面が平滑な冷却ロールに比べ冷却速度は低下する。

【0031】従って、合金溶湯の冷却速度は、供給される冷却ロール表面積の増大による冷却速度増加と、冷却ロール周面の表面粗さに依存する冷却速度低下とが総合された結果となるので、冷却ロール周面の表面粗さが異なると、周速度が一定であっても冷却速度が変わることになる。

【0032】本発明の冷却ロールは、周方向に延びる溝を所定のピッチで有するため、供給される冷却ロール表面積の増大による冷却速度増加と、冷却ロール周面の表面粗さに依存する冷却速度低下とがほぼ釣り合うので、周速度が変化しても合金の冷却速度は殆ど変わらず、しかも、位置による冷却速度のバラツキも殆どない。

【0033】このため、本発明により得られる永久磁石材料は、冷却ロールの周速度が変動しても結晶粒径が殆ど変化せず、磁気特性の周速度依存性が極めて低い。また、溝間距離が揃っているため、主面内における結晶粒径のバラツキが極めて小さい。従って、冷却ロールの周速度管理を厳密にする必要がなく、また装置の実用的な寿命も伸び、特性バラツキの小さい永久磁石材料を低コ

ストで安定して量産することができる。

【0034】さらに、広範囲の周速度にてほぼ一定の冷却速度が得られるため、周速度変更により永久磁石材料の厚さ変更を自在に行なうことができ、このときの磁気特性変動が極めて小さい。従って、合金溶湯射出ノズル径を細くすることなく薄い永久磁石材料が得られ、好ましい粒径の結晶粒の含有率が高い永久磁石材料を、量産性高く製造することができる。

【0035】また、最適周速度にて同じ厚さの永久磁石材料を製造する場合でも、本発明の冷却ロールを用いることにより高い磁気特性が得られる。

【0036】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0037】本発明では、R(ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。)と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する溶湯状の合金をノズルから射出し、ノズルに対して回転している冷却ロールの周面と接触させることにより前記合金を冷却して永久磁石材料を製造する。すなわち、本発明では、合金溶湯の急冷に片ロール法または双ロール法を用いる。

【0038】<冷却ロール周面の溝>図1に示されるように、本発明の冷却ロール13は周面に溝を有する。周面の溝は周方向に延びており、冷却ロールの軸を含む任意の断面において、少なくとも合金溶湯が接触する領域での隣り合う溝同士の距離Diの平均が100~300 $\mu\text{m}$ である。距離Diの平均が前記範囲未満であると、溝内に合金溶湯が侵入しにくくなる。このため、合金溶湯が均一に冷却されなくなり、また、冷却速度の変動を抑制する効果が著しく低下する。距離Diが前記範囲を超えている場合、周速度が高くなっても溝部での密着性が低下しないため、やはり冷却速度制御効果が低くなる。なお、全ての溝について距離Diが前記範囲であることが好ましく、全ての溝について距離Diが同一であることがより好ましい。

【0039】本明細書において溝が周方向に延びているとは、溝の方向と周方向とが一致している場合に限らず、これらが交わっていてもよい。例えば、冷却ロール周面の幅方向にバイトを移動させながら冷却ロールを回転させて切削加工した場合、螺旋状の溝が形成され、溝の方向と周方向とは一致しない。溝の方向と周方向とのなす角度は、好ましくは30°以下とする。上記した方法で螺旋状の溝を形成した場合、前記角度は、通常、3°以下となる。

【0040】また、上記した切削加工では、連続した1本の溝が所定のピッチで周面に形成されるが、本発明では複数本の溝が形成されていてもよく、また、周面を1周する連続溝ではなく断続した溝であってもよく、また、溝が蛇行していてもよい。

【0041】合金溶湯が接触する領域の溝の深さDdの

平均は、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。深さDdの平均が前記範囲を外れる場合、特に前記範囲を超える深さとした場合には、冷却速度制御効果が不十分となる。なお、全ての溝について深さDdが前記範囲であることが好ましく、全ての溝について深さDdが実質的に等しいことがより好ましい。

【0042】冷却ロールの軸を含む断面における溝の断面形状は特に限定されないが、合金溶湯の密着性制御効果が良好なのは、断面形状がサインカーブ状である場合、すなわち、凸部と凹部とが矩形状ではなく滑らかに

つながっている場合である。なお、溝の断面形状は、触針式表面粗さ計などにより確認することができる。

【0043】冷却ロールに溝を形成する方法は特に限定されず、各種の機械加工法や、化学エッチング法などから適宜選択すればよいが、機械加工としては、溝間距離の精度を高くできることから上記したような切削加工が好ましい。

【0044】<冷却ロール周面の表面粗さ>冷却ロールの合金溶湯と接触する周面の中心線平均粗さ(Ra)は、 $0.07 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に $0.15 \sim 4 \mu\text{m}$ であることが好ましい。冷却ロール周面のRaが前記範囲未満であると、周速度を増加させても冷却ロール周面と合金との密着性が低下せず、冷却速度の周速度依存性が高くなってしまふ。冷却ロールのRaが前記範囲を超えると、永久磁石材料の厚さに対して冷却ロール周面の表面粗さが無視できない程大きくなり、厚さが不均一になる傾向にある。なお、中心線平均粗さ(Ra)は、JIS B 0601に規定されている。

【0045】<冷却ロール表面層>永久磁石材料の結晶粒径のバラツキをより小さくするためには、冷却ロールを、基材の表面にCr表面層を形成した構成とすることが好ましい。この場合、Cr表面層の熱伝導度が基材の熱伝導度より低くなるように基材を選択する。Cr表面層の熱伝導度は、通常、 $0.6 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以下、特に $0.45 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以下である。なお、本明細書における熱伝導度は、常温、常圧での値である。

【0046】Cr表面層のビッカース硬度Hvは、好ましくは500以上、より好ましくは600以上とする。Hvが500未満であると、合金溶湯冷却時のCr表面層の摩耗量が多くなってRaが変化してしまうため、ロット間で磁気特性のバラツキが生じる。また、Cr表面層のHvは、好ましくは1200以下、より好ましくは1050以下とする。Hvが1200を超えると、合金溶湯の冷却を繰り返した場合には熱衝撃によりCr表面層の割れや剥離が生じ、合金溶湯の冷却が実質的に不可能になることがある。

【0047】Cr表面層の厚さは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $20 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。Cr表面層の厚さが前記範囲内であれば、基材への熱移動が速やかに行なわれ、その結果、主としてRブア相から構成され

る粒界相の析出が良好となり、高い残留磁束密度が得られる。Cr表面層の厚さが前記範囲を外れると、このような効果は得られない。なお、前記範囲内における具体的厚さの決定は、冷却ロールの寸法、冷却ロールと合金溶湯との相対速度などの種々の条件を考慮して行なえばよい。

【0048】Cr表面層の形成方法に特に制限はなく、液相めっき、気相めっき、溶射、薄板の接着、円筒状部材の焼きばめ等の種々の方法から選択することができるが、ビッカース硬度の制御が容易であることから、電気めっき法により形成することが好ましい。電気めっき法においてCr表面層のビッカース硬度を制御するためには、電流密度、めっき浴のCr濃度、めっき浴温度等の各種条件を制御すればよい。なお、Cr表面層形成後、必要に応じてその表面を研磨してもよい。

【0049】このような表面層を有する冷却ロールを用いて得られた永久磁石材料のロール面近傍は、Crを含むことがある。このCrは高速急冷時に冷却ロール周面から拡散されたものである。この場合、Cr含有量は、ロール面から厚さ方向に20nm以下の範囲で、 $10 \sim 500 \text{ ppm}$ 程度である。

【0050】冷却ロールの基材は、上記のような熱伝導度の関係を満たす材質から構成されれば、その他特に制限はなく選択することができる。例えば、銅、銅系合金、銀、銀系合金等を用いることができ、融点の低い合金の高速急冷に用いる場合にはアルミニウム、アルミニウム系合金も用いることができるが、熱伝導度が高いこと、安価であることなどから、銅または銅系合金を用いることが好ましい。銅系合金としては、銅ベリリウム合金等が好ましい。基材の熱伝導度は、 $1.4 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $2 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以上、さらに好ましくは $2.5 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以上である。

【0051】なお、均一な厚さのCr表面層を得るためには、基材の周面に溝を形成した後、液相めっきや気相めっき、溶射等によりCr表面層を形成することが好ましい。また、薄板の接着や円筒状部材の焼きばめ等によりCr表面層を形成する場合には、溝を有する薄板や円筒状部材を用いるか、接着や焼きばめ後に溝を形成する。

【0052】<永久磁石材料>上述した冷却ロールにより冷却されて得られる永久磁石材料は、長さ方向に延びる凸条を少なくとも一方の主面に有する。そして、隣り合う凸条同士の距離の平均は、通常、 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ となる。また、凸条の高さの平均は、溝の深さの平均が前記範囲だった場合、通常、 $0.7 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度となる。また、永久磁石材料のロール面のRaは、通常、冷却ロール周面のRa以下となる。これは、上記したように冷却ロールの周速度が増加するほど合金と冷却ロールとの密着性が低下するためである。冷却ロール周面の

Ra が前記範囲だった場合、永久磁石材料のロール面の Ra は冷却ロール周囲の Ra に対応して、 $0.05 \sim 4.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.13 \sim 3.7 \mu\text{m}$  となる。

【0053】なお、急冷後の永久磁石材料は、粒子径  $30 \sim 700 \mu\text{m}$  程度まで粉砕されてボンディッド磁石などに適用される。粉末化した後でも、粒子のロール面を観察することにより上記凸状を確認することができる。

【0054】上記した冷却ロールを用いて得られる永久磁石材料では、高速急冷時に冷却ロールに接触した面

(ロール面) から永久磁石材料の厚さ方向に最も遠い領域を D とし、ロール面の近傍領域を P としたとき、D における平均結晶粒径  $d$  と、P における平均結晶粒径  $p$  との関係、 $d/p \leq 10$ 、特に  $d/p \leq 4$ 、さらには  $d/p \leq 2.5$  とすることができる。なお、 $d/p$  の下限は通常 1 であるが、前述した冷却ロールを用いた場合、特に Cr 表面層を有する冷却ロールを用いた場合には、 $1.5 \leq d/p \leq 2$  程度の良好な値を容易に得ることができる。

【0055】これらの各領域における平均結晶粒径は、以下のようにして算出する。永久磁石材料は、通常、薄帯状、薄片状あるいは扁平粒子状として得られ、片ロール法ではロール面およびそれと対向する面(フリー面)が主面となり、双ロール法では対向する両ロール面が主面となる。本明細書において永久磁石材料の厚さ方向とは、この主面の法線方向を意味する。そして上記した領域 D は、片ロール法ではフリー面近傍領域となり、双ロール法では厚さ方向(冷却方向)中央付近となる。また、領域 P はロール面近傍領域となる。この場合、領域 D および領域 P の磁石厚さ方向の幅は、いずれも磁石厚さの  $1/5$  とする。

【0056】上記した領域 D における平均結晶粒径  $d$  は、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、特に  $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}$  であることが好ましく、領域 P における平均結晶粒径  $p$  は、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に  $0.01 \sim 0.75 \mu\text{m}$  であることが好ましい。平均粒径がこの範囲未満であるとエネルギー積が低下し、この範囲を超えると高い保磁力が得られない。これらの領域中における平均結晶粒径の測定は、走査型電子顕微鏡によって行なうことが好ましい。

【0057】また、結晶粒界の幅は、領域 D において  $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、特に  $0.002 \sim 0.05 \mu\text{m}$  であることが好ましく、領域 P において  $0.001 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、特に  $0.002 \sim 0.025 \mu\text{m}$  であることが好ましい。結晶粒界の幅がこの範囲未満であると高い保磁力が得られず、この範囲を超えると飽和磁束密度が低下する。

【0058】なお、永久磁石材料の厚さは、 $10 \mu\text{m}$  以上とすることが好ましい。厚さが  $10 \mu\text{m}$  未満となると、ボンディッド磁石にする際の粉末化工程およびそのハンドリングにおいて不必要に表面積が増大し、酸化し

やすくなるからである。

【0059】片ロール法を用いる場合、永久磁石材料の厚さは  $60 \mu\text{m}$  以下とすることが好ましい。このような厚さとすることにより、ロール面側とフリー面側との平均結晶粒径の差を小さくすることができる。また、上記した冷却ロールを用いれば広い周速度範囲においてほぼ一定の冷却速度が得られるため、合金溶湯の射出ノズルの径を絞ることなく  $45 \mu\text{m}$  以下の厚さの薄帯状永久磁石材料を得ることができる。

【0060】なお、永久磁石材料は、任意の位置で測定された厚さの標準偏差が  $4 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。厚さのバラツキが小さければ結晶粒径のバラツキも小さくなるので、粉砕したときに、特性の揃った磁石粒子からなる磁石粉末が得られる。また、厚さの均一な永久磁石材料は粉砕効率が高いので、粒度分布の鋭い磁石粉末が得られる。このため、高保磁力かつ高残留磁束密度のボンディッド磁石が実現する。厚さの変動要因としては、雰囲気ガスの巻き込みやノズルから合金溶湯を吐出する際の圧力不足など、合金溶湯と冷却ロール周囲との密着性の低下が挙げられるが、上記した溝を有する冷却ロールを用いれば、合金溶湯と冷却ロール周囲との接触面積が増大して密着性が向上し、厚さの標準偏差が  $4 \mu\text{m}$  以下の永久磁石材料が容易に得られる。

【0061】本発明の冷却ロールで冷却される合金溶湯は、R (ただし、R は Y を含む希土類元素の 1 種以上である。) と、Fe または Fe および Co と、B とを含有するものであれば組成に特に制限はなく、どのような組成であっても本発明の効果は実現する。そして、冷却により得られる永久磁石材料は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相のみを有するか、このような主相と、非晶質および/または結晶質の副相とを有するものである。R-T-B 化合物 (T は Fe および/または Co) として安定な正方晶化合物は  $R_2T_{14}B$  ( $R = 11.76$  原子%,  $T = 82.36$  原子%,  $B = 5.88$  原子%) であり、主相は実質的にこの化合物から形成される。また、副相は、主相の結晶粒界として存在する。

【0062】<製造方法>本発明の冷却ロールを、常圧程度の比較的高い圧力の雰囲気下で片ロール法に適用する場合の好ましい構成例を、図 3 に示す。

【0063】風防

冷却ロール 13 およびノズル 12 は不活性ガス雰囲気中にあり、冷却ロール 13 は矢印方向に回転している。冷却ロール 13 近傍の不活性ガスはその粘性により冷却ロール回転方向の速度をもつガス流となっている。合金溶湯 11 は、ノズル 12 から射出されて冷却ロール 13 の周囲に接触し、冷却されて薄帯状永久磁石材料 112 となり、冷却ロール 13 の回転方向に飛び去る。図中においてノズル 12 の右側(回転方向の手前側)の冷却ロール周囲近傍には、風防 2 が設けられている。風防 2 は、冷却ロール 13 周囲に添って流れる前記した不活性ガス



流の少なくとも一部を遮断し、バドル（ノズル12先端部と冷却ロール13周囲との間に存在する合金溶湯の溜り）113に前記ガス流が当たることを抑える。これにより、冷却ロール周囲と射出された合金溶湯との間に巻き込まれる不活性ガス量を低減できる。

【0064】合金溶湯の冷却時に特に減圧をしない場合には、このようにノズル12の手前に風防2を設け、合金溶湯11から構成されるバドル113付近に前記ガス流が当たることを防ぐことが好ましい。このような構成により、合金と冷却ロール周囲との間に不活性ガスが巻き込まれることが著しく抑えられ、合金と冷却ロール周囲との密着性が向上してロール面の冷却速度の位置的なばらつきが減少し、また、フリー面側の結晶粒径のばらつきも減少するので、微細で均一な結晶粒組織が得られ、高い磁気特性を有する永久磁石が実現する。

【0065】風防2は、バドル113に達する前記ガス流の少なくとも一部を遮断できるものであればその構成に特に制限はないが、製造が容易でガス流遮断効果が高いことから、板状体を用い、例えば図3に示されるように形状加工して風防2とすることが好ましい。図3に示される風防2は屈曲部を2箇所有し3つの平板部から構成されている。板状の風防2が弾性を有する場合、最も冷却ロールに近い平板部は、冷却ロール回転に伴うガス流を受けて風防2の少なくとも下部を冷却ロール周囲から浮上させる作用を有する。この平板部と冷却ロール周囲とのなす角度やこの平板部の面積を調整することにより、浮上量、すなわち風防と冷却ロール周囲との距離を制御することが可能である。ただし、剛性の高い風防を用いて、冷却ロールの回転によらず風防と冷却ロールとの距離を一定に保つ構成としてもよい。

【0066】また、図3に示される構成の風防の他、以下に示すような構成の風防が好ましい。例えば、図3に示される構成の風防の幅方向端部に冷却ロール側面の少なくとも一部を覆うような側板を設け、好ましくはバドル113近傍の冷却ロール側面までこの側板で覆い、バドル側面付近から流入するガス流の少なくとも一部を遮断する構成としてもよい。また、縦方向や横方向に湾曲した風防、例えば断面U字形の風防をバドルを取り囲むように設けてガス流を整流し、バドル付近へのガス流の巻き込みを抑える構成としてもよい。

【0067】風防2と冷却ロール周囲との距離は特に限定されず、風防の位置や冷却ロール13の周速度などに応じて適宜設定すればよいが、冷却ロール回転に伴って発生するガス流の速度は冷却ロール周囲で最も高く、周囲から離れるに従って急激に減少するので、前記ガス流を効果的に遮断するためには、冷却ロール回転時における前記距離を5mm以下、特に3mm以下とすることが好ましい。また、前記距離の下限は特にないが、冷却ロール周囲の凹凸や冷却ロールの偏心などによって冷却ロール回転時に風防と冷却ロール周囲とが接触することがあ

るので、これを避けるために、前記距離は0.1mm以上、特に0.2mm以上とすることが好ましい。なお、前記距離は風防の幅方向に互って一定とすることが好ましいが、前記範囲内であれば、場所によって異なってもよい。

【0068】また、風防の幅（冷却ロール周囲の幅方向における風防の端部間距離）は特に限定されないが、冷却ロール周囲の幅以上とすることが好ましく、特に冷却ロール周囲の幅よりも10%程度長くすることが好ましい。

【0069】風防の高さにも特に制限はない。すなわち、遮断すべきガス流の様相は冷却ロールの周速度などにより異なるので、必要に応じて高さを適宜設定すればよい。また、合金溶湯を収容したノズルも前記ガス流にさらされるので、冷却され易いノズルを用いる場合には、ノズルに当たるガス流が遮断できるように風防の高さを設定することが好ましい。ノズルの冷却を防止することにより、溶湯温度を安定させてノズルからの溶湯吐出量を安定させることができるので、長さ方向に均質な永久磁石材料を得ることができ、また、ロット間での特性差も少なくすることができる。

【0070】ノズルに対する風防の位置は特に限定されず、ガス流巻き込みを効果的に防止できるように冷却ロールの寸法や周速度などに応じて適宜位置を設定すればよいが、通常、ノズル中心位置と風防との距離は、冷却ロール周囲に添って測った場合に150mm以下、特に70mm以下程度とすることが好ましい。

【0071】風防の材質は特に限定されない。すなわち、各種金属や樹脂など、ガス流を遮断可能なものから適宜選択すればよい。

#### 【0072】吸気手段

本発明では、風防2とバドル113との間の冷却ロール13周囲近傍に、吸気手段を設けてもよい。吸気手段は、バドル付近の雰囲気ガスを吸気して部分的に減圧する作用を果たし、合金溶湯と冷却ロール周囲との間に巻き込まれる雰囲気ガスの量をさらに低減させる。

【0073】吸気手段の構成は特に限定されないが、長手方向が冷却ロール周囲の幅方向であるようなスリット状の吸気口を有するものを用いることが好ましい。このような吸気手段としては、例えば図3および図4に示される構成の吸気部材200を用いることが好ましい。図4に示される吸気部材200は、円筒状の周壁201と、この周壁201を貫通するスリット状吸気口202とを有する。スリット状吸気口202の長手方向は吸気部材の軸、すなわち円筒状の周壁201の軸とはほぼ平行である。円筒状の周壁201の一方の端部（図示例では、紙面の表側に存在する。）は閉塞されており、他方の端部には、連通孔203を介して周壁201内に連通するガス管204が接続され、このガス管204の他端には図示しないポンプが接続されている。ポンプの駆動

により雰囲気ガスはスリット状吸気口202から吸入され、スリット状吸気口202の近傍は減圧される。

【0074】このような吸気部材200は、吸気部材の軸と前記冷却ロールの軸とがほぼ平行となるように冷却ロール近傍に配置される。そして、吸気部材200を、その軸がほぼ回転中心となるように回転させたり、吸気部材200のバドル113に対する位置を変更したり、雰囲気ガスの吸気量を変更したりすることにより、バドル付近の減圧度を制御することができる。

【0075】吸気手段の効果は、吸気口形状やその寸法、単位時間当たりの吸気量等によって異なるので、スリット状吸気口の位置は特に限定されず、所望の効果が得られるように実験的に決定すればよいが、通常、吸気口とノズルとの距離は冷却ロール周面に添って測った場合に5〜70mm程度とすることが好ましく、吸気口と冷却ロール周面との距離は0.1〜15mm程度とすることが好ましい。

【0076】なお、風防および吸気手段に関する具体的な構成は、製造した永久磁石材料のロール面の凹凸や結晶粒径等を調査して実験的に決定すればよい。

#### 【0077】不活性ガス吹き付け

本発明では、冷却ロール周面に向かう方向に不活性ガスを吹き付けることにより、冷却ロール周面付近に存在する合金を冷却ロール側に押し付け、合金と冷却ロール周面との接触時間を延長させることが好ましい。

【0078】片ロール法では、回転する冷却ロール周面に衝突した合金溶湯は、冷却ロール周面に引きずられるようにして薄帯状となって冷却され、次いで冷却ロール周面から離れる。このような片ロール法において、合金が十分に長く冷却ロール周面と接触していれば、ロール面側とフリー面側とは共に冷却ロールへの熱伝導により比較的均一に冷却される。すなわち、結晶粒径の均一な急冷合金を得るためには、合金のロール面側がほぼ凝固してフリー面側が熔融状態にあるときに、合金が冷却ロール周面と十分に接触していることが必要とされる。

【0079】しかし、溶湯状のR-Fe-B系合金は冷却ロール周面に衝突後、速やかにロール周面から離れるため、ロール面側では主として冷却ロールへの熱伝導により冷却されるが、フリー面側では主として雰囲気中への放熱により冷却されることになり、ロール面側とフリー面側とで冷却速度が極端に違ってしまう。

【0080】そこで、上記方法により合金と冷却ロール周面との接触時間を延長させれば、フリー面側の冷却において冷却ロールへの熱伝導に依存する割合が増加し、ロール面側とフリー面側との冷却速度の差が著しく小さくなる。また、不活性ガスはフリー面側に吹き付けられるので、フリー面側の冷却速度はさらに向上する。従って、ロール面側とフリー面側とで冷却速度の差が小さくなる。また、冷却効率が向上するため、必要とされる冷

却ロールの回転速度が例えば5〜15%程度低くなり、冷却装置の負担が少なくなる。

【0081】図3に、不活性ガス流を吹き付ける構成を具体的に示す。図3に示す片ロール法では、合金溶湯11をノズル12から射出し、ノズル12に対して回転している冷却ロール13の周面に衝突させ、冷却ロール13周面付近に存在する合金111を冷却ロール13周面と接触させることにより、合金111を一方向から冷却する。なお、冷却ロール13は、前述した基材131と表面層132とから構成される。

【0082】そして、冷却ロール13周面に向かう方向に不活性ガス流を吹き付けることにより、冷却ロール13周面付近に存在する合金111と冷却ロール13周面との接触時間を延長させる。不活性ガス流を吹き付けない場合、冷却ロール13に衝突後の合金は、図中点線で示したように冷却ロール13周面から離れ、合金と冷却ロール周面との接触時間は短くなってしまふ。

【0083】なお、合金111は、ノズル12からの距離にもよるが、凝固体ないしは溶融体、あるいはこれらが共に存在する状態であり、通常、ロール面側において凝固体の割合が多く、フリー面側において溶融体の割合が多い薄帯状である。

【0084】不活性ガス流を吹き付ける方向は、合金111を挟んで冷却ロール13周面に向かう方向であれば特に制限はないが、図3中に矢印で示すように、不活性ガス流の吹き付け方向と、冷却により得られる薄帯状永久磁石材料112の進行方向との成す角度が鈍角となるように吹き付けることが好ましい。この角度は、100〜160°程度であることが好ましい。これは、吹き付けられた不活性ガスがバドル113に直接あたることを防ぎ、バドルを定常状態に保つためである。バドルに不活性ガスが直接吹き付けられると、バドルの一部が冷却され、その部分の粘度が高くなり、バドルの形状が変わってしまうこともある。このため、均一な厚さの合金薄帯が得られなくなってしまう。なお、薄帯状永久磁石材料112の進行方向とは、合金111が冷却ロール13周面から離れる場所での冷却ロール周面の接線方向とほぼ等しい。

【0085】また、冷却ロールに衝突した直後の合金は、フリー面からかなり深い部分まで溶融状態であり、この状態の合金にガスを吹き付けると、ガス流によりフリー面が波打ち状態になって均一な厚さの合金薄帯が得られず、また、合金内での熱移動に遅速を生じ、結晶粒径にばらつきを生じる。このため、冷却ロールに衝突した直後の合金に不活性ガスを吹き付けることは避けることが好ましい。

【0086】具体的には、合金に不活性ガスを吹き付ける位置は、合金溶湯が冷却ロールに衝突する位置を起点としてノズル12の径の5倍以上離れた位置であることが好ましい。

【0087】また、バドルから極端に離れた位置では合金のフリー面側が完全に凝固しているため、不活性ガスを吹き付けても上記した効果は得られない。従って、冷却ロールの直径等、他の条件にもよるが、例えば、合金に不活性ガスを吹き付ける位置は、合金溶湯が冷却ロールに衝突する位置を起点としてノズル12の径の50倍以下離れた位置とすることが好ましい。なお、この場合の不活性ガスを吹き付ける位置とは、不活性ガス流の中心ではなく、ガス流のノズル12に近い側の端部とする。また、ノズルがスリット状である場合のノズル径とは、冷却ロール回転方向に測った径とする。このように不活性ガスを吹き付ける位置をノズル径に関連させて定めるのは、ノズル径の大小によりバドルの状態や冷却効率が変わり、合金の溶融状態がこれらに従って変わるためである。

【0088】不活性ガスの吹き付け方向、流量、流速、噴射圧力等の各種条件に特に制限はなく、ノズル径、合金溶湯の射出量、冷却ロールの寸法、冷却時の雰囲気等の各種条件を考慮し、さらには実験的に、合金のロール面側とフリー面側とで好ましい結晶粒径が得られるように設定すればよいが、例えば、1気圧程度の不活性ガス雰囲気中にて0.3～5mm径程度のノズルから合金溶湯を射出する場合、不活性ガスは長手方向が合金薄帯の幅方向であるようなスリットから噴射されることが好ましい。この場合、スリット幅は0.2～2mm程度、スリット長手方向の寸法は合金薄帯幅の3倍以上、スリットと冷却ロール周面との距離は0.2～15mm程度であることが好ましい。また、噴射圧力は1～9kg/cm<sup>2</sup>程度であることが好ましい。スリットと冷却ロール周面との距離が前記範囲未満となるとスリットと冷却ロール周面上の合金とが接触することがある。また、前記距離が前記範囲を超えると噴射された不活性ガスが拡散し、所定の効果が得られにくくなり、また、バドルが冷却され易くなる。

【0089】不活性ガスを吹き付けるための手段に特に制限はないが、本発明では、上記したようなスリット状等の不活性ガス噴射口を有する噴射部材を用いることが好ましい。また、噴射部材を回転または移動することにより、不活性ガス流の吹き付け位置、すなわち、不活性ガス流のノズルに近い側の端部が合金に接触する位置を変更することができる構成とすることが好ましい。

【0090】具体的には、図5に示されるような噴射部材を用いることが好ましい。図5に示される噴射部材100は、円筒状の周壁101と、この周壁101を貫通するスリット状噴射口102とを有する。スリット状噴射口102の長手方向は噴射部材の軸、すなわち円筒状の周壁101の軸とほぼ平行である。円筒状の周壁101の一方の端部(図示例では、紙面の表側に存在する。)は閉塞されており、他方の端部には、連通孔103を介して周壁101内に連通するガス管104が接続

され、これにより不活性ガスが噴射部材100内部に送り込まれるように構成されている。噴射部材100内に充填された不活性ガスは、スリット状噴射口102から方向性をもって噴射される。

【0091】このような噴射部材100は、噴射部材の軸と前記冷却ロールの軸とがほぼ平行となるように冷却ロール近傍に配置される。そして、噴射部材100を、その軸がほぼ回転中心となるように回転させることにより、不活性ガス流の吹き付け方向を自在に変更することができる。

【0092】この態様にて製造された永久磁石材料は、冷却時に吹き付けた不活性ガスが、ロール面近傍よりもフリー面近傍により多く含まれていることを検出することが可能である。例えば、吹き付ける不活性ガスとしてArガスやN<sub>2</sub>ガスをを用いた場合、オージェ分析等により容易に検出することができる。この場合、不活性ガスの含有量は、フリー面から厚さ方向に50nm以下の範囲で、例えば50～500ppm程度である。

【0093】なお、合金溶湯に吹き付ける不活性ガスは、雰囲気ガスと同種のものを用いることが好ましい。

#### 【0094】雰囲気

本発明を実施する際の雰囲気ガスである不活性ガスに特に制限はなく、Arガス、Heガス、N<sub>2</sub>ガス等の各種不活性ガスから適宜選択すればよいが、Arガスをを用いることが好ましい。また、雰囲気ガスの圧力にも特に制限はなく、適宜決定すればよい。例えば、装置の構造を簡素にするためには、0.1～2気圧程度、通常、1気圧の不活性ガス流中で行なえばよい。このような圧力のガス流中で合金溶湯の冷却を行なった場合でも、上記した風防あるいはさらに吸気手段を用いることにより、合金溶湯と冷却ロールとの間への雰囲気ガス巻き込みを著しく少なくすることができ、ロール面近傍での結晶粒径の均一性を高くすることができる。例えば、ロール面近傍領域における結晶粒径の標準偏差を、13nm以下、特に10nm以下とすることが容易にできる。この場合のロール面近傍領域とは、前述した領域Pと同一であり、ロール面から磁石厚さの1/5までの領域である。

【0095】この領域における結晶粒径の標準偏差は、下記のようにして算出することが好ましい。まず、上記領域中において、透過型電子顕微鏡により視野中に結晶粒が約100個以上入る写真を撮影する。この写真を上記領域中において無作為に30枚以上、好ましくは50枚以上撮影し、画像解析等により各視野中での平均粒径を測定する。この場合の平均粒径は、通常、結晶粒を円に換算したときの平均直径となる。次いで、これらの平均粒径の標準偏差を求める。

【0096】片ロール法において上記した風防を設けない場合、および双ロール法を用いる場合には、合金溶湯が衝突する冷却ロール周面付近を90Torr以下、特に10Torr以下の不活性ガス雰囲気によって合金の冷却を行

なうことが好ましい。冷却をこのような減圧雰囲気中で行なえば、合金と冷却ロール周囲との間に不活性ガスが巻き込まれることがなくなり、合金と冷却ロール周囲との密着性が向上してロール面の冷却速度の部分的なばらつきがなくなり、微細で均一な結晶粒組織が得られ、高い磁気特性を有する永久磁石が実現する。

【0097】また、R含有量の比較的少ない組成の合金、例えば、R含有量が6～9、2原子%程度の合金を冷却する場合には、雰囲気ガスによる過冷却を避けるためにも上記範囲の減圧雰囲気中で冷却を行なうことが好ましい。

【0098】なお、雰囲気圧力の下限は特にないが、合金を溶湯化するために高周波誘導加熱法を用いる場合、雰囲気圧力が $10^{-3}$ Torr未満、特に $10^{-4}$ Torr未満となると高周波誘導加熱用コイルと冷却ロールの間などで放電が生じ易くなるため、コイルの絶縁を厳重にすることが好ましい。

【0099】このような減圧雰囲気中で製造された永久磁石材料は、ロール面側に雰囲気ガス巻き込みに起因する凹部が殆どみられず、また、ロール面近傍での結晶粒径の均一性が高い。例えば、ロール面近傍領域における結晶粒径の標準偏差を、10nm以下、特に7nm以下とすることが容易にできる。

【0100】なお、減圧雰囲気中で冷却する場合にも、上記した不活性ガス流の吹き付けは有効である。

#### 【0101】冷却条件

本発明で用いる冷却ロールの寸法に特に制限はなく、目的に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、直径150～1500mm、幅20～100mm程度である。また、冷却ロール中心には、水冷用の孔が設けられていてもよい。

【0102】冷却ロールの周速度は、合金溶湯の組成、目的とする永久磁石材料の組織構造、熱処理の有無等の各種条件によっても異なるが、好ましくは1～50m/s、特に5～35m/sとすることが好ましい。周速度が上記範囲未満であると、得られる永久磁石材料の大部分の結晶粒が大きくなりすぎる。また、周速度が上記範囲を超えると、大部分が非晶質となり磁気特性が低下する。

【0103】なお、通常、冷却ロールはその軸がほぼ水平となるように設置される。この場合、図3に示されるようにノズルは冷却ロールの軸を通る鉛直線上に設けてもよいが、必要に応じて前記鉛直線の冷却ロール回転方向手前側（図中右側）または回転方向先側（図中左側）に設けてもよい。冷却ロール回転方向先側に設けた例を図2に示す。このような場合、前記鉛直線および冷却ロールの軸を含む平面と、ノズルの中心（合金溶湯吐出口の中心）Bおよび冷却ロールの軸を含む平面とがなす角度 $\theta$ を $45^\circ$ 以下とすることが好ましい。

【0104】また、図3に示されるように、冷却ロール

の周囲にはほぼ垂直な方向から合金溶湯が衝突する構成としてもよいが、好ましくは図2に示されるように冷却ロール周囲に対し斜め方向から合金溶湯を衝突させることが好ましい。すなわち、ノズルの中心Bおよび冷却ロールの軸を含む平面の冷却ロール回転方向先側（図中左側）に合金溶湯を吐出することが好ましい。具体的には、冷却ロール周囲に衝突する合金溶湯の中心位置をAとしたとき、Aにおける冷却ロール周囲の接面と直線ABとがなす角度 $\phi$ を $45^\circ \sim 78^\circ$ とすることが好ましい。このように冷却ロール周囲に対し斜め方向から合金溶湯を衝突させることにより、合金溶湯が冷却ロール周囲に衝突するときの合金溶湯の跳ねが抑えられ、合金溶湯と冷却ロールとの密着性が良好となる。角度 $\phi$ が前記範囲を超えるとこのような効果が不十分となり、前記範囲未満となると合金溶湯が冷却ロール周囲を滑る傾向が現われ、合金溶湯と冷却ロール周囲との密着性が低下してしまう。

【0105】位置Bを通る鉛直線と冷却ロール周囲との交わる位置をCとしたとき、直線BCの長さNgは1～7mmであることが好ましい。合金溶湯の冷却により冷却ロールは熱膨張し、また、冷却ロールは50 $\mu$ m程度の偏心が不可避であるため、距離Ngが前記範囲未満となるとこれらによる冷却条件の変動が問題となってくる。距離Ngが前記範囲を超えると、吐出された合金溶湯が冷却ロール周囲付近で広がってしまったり液滴状となったりして、均質な永久磁石材料が得られにくくなる。

【0106】ノズル内における合金溶湯の上面と下面との圧力差（差圧）は、0.1～0.5kgf/cm<sup>2</sup>の範囲内とし、合金溶湯吐出中はほぼ一定に保つことが好ましい。この範囲内において差圧をほぼ一定に保って合金溶湯を吐出すれば、吐出量が安定し、特性のパラツキの小さい永久磁石材料が得られる。差圧は、ノズル内の合金溶湯の静水圧や、ノズル内の合金溶湯の上面の雰囲気圧力と下面の雰囲気圧力との差などにより発生する。合金溶湯の吐出に伴う差圧の減少を補償して上記範囲の差圧を保つためには、ノズル内への合金溶湯の供給量を制御すればよく、あるいは、冷却ロール側の雰囲気とノズル内の合金溶湯上面側の雰囲気とを遮断して、冷却ロール側を減圧したり合金溶湯上面側を加圧して差圧を制御すればよい。

#### 【0107】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0108】銅ベリリウム合金製の円筒状基材の周囲の幅方向にバイトを移動させながら基材を回転させて、切削加工により基材の周囲に螺旋状の連続溝を形成した。次いで基材の周囲に一般的なサージェント浴を用いた電気めっき法によりCr表面層を形成し、冷却ロールとした。基材の熱伝導率は3.6J/(cm<sup>2</sup>・s・K)、Cr表面層の熱伝導率は0.43J/(cm<sup>2</sup>・s・K)であり、Cr表面層のピ

ッカーズ硬度Hvは950であった。切削加工の際のバイトの移動速度やバイトと基材との距離を変更して、下記表1に示される冷却ロールを作製した。なお、基材の外径は400mmとし、Cr表面層の厚さは35 $\mu$ mとした。Cr表面層は、図1に示されるようにほぼ一定の厚さに形成されていた。これらの冷却ロールの溝は、冷却ロールの軸を含む断面における断面形状が図1に示されるようなサインカーブ状であった。

【0109】これらの冷却ロールを片ロール法に適用し、下記のようにして薄帯状の永久磁石材料を製造した。

【0110】まず、9.5Nd-2.5Zr-8.0B-80Feの組成(数値は原子百分率を表す)を有する合金インゴットをアーク溶解により作製した。得られた合金インゴットを石英ノズルに入れ、高周波誘導加熱により溶湯状とした。この合金溶湯をノズルから吐出して冷却ロールにより高速急冷し、幅2mm、厚さ45 $\mu$ m\*

\*の薄帯状永久磁石材料を得た。冷却ロールは、その軸がほぼ水平となるように設置し、ノズルは、その吐出口が冷却ロールの軸を通る鉛直線上に位置するように配置した。また、角度 $\phi$ は35°とし、距離Ngは5mmとし、冷却時の雰囲気は15TorrのArガスとした。また、合金溶湯の吐出に伴ってノズル内に合金溶湯を注入し、差圧を0.22~0.28kgf/cm<sup>2</sup>に保った。

【0111】冷却ロールの周速度を28m/sとしたときの永久磁石材料の保磁力(iHc)および最大エネルギー積(BH)maxと、iHcがその最大値の80%以上となる周速度の幅V<sub>so</sub>とを調べた。V<sub>so</sub>の値が大きいほど磁気特性の周速度依存性は低いことになる。これらの結果を表1に示す。また、冷却ロール周囲の溝に対応する永久磁石材料のロール面の凸条の様子を表1に示す。

【0112】

【表1】

| 冷却ロール<br>No. | 溝間距離<br>( $\mu$ m) | 溝深さ<br>( $\mu$ m) | Ra<br>( $\mu$ m) | 永久磁石材料             |                  |              |                   |                        |
|--------------|--------------------|-------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------|-------------------|------------------------|
|              |                    |                   |                  | 凸条高さ<br>( $\mu$ m) | Ra<br>( $\mu$ m) | iHc<br>(kOe) | (BH)max<br>(MGOe) | V <sub>so</sub><br>(m) |
| 1            | 180                | 10                | 2.9              | 8                  | 2.5              | 8.5          | 19                | 24                     |
| 2            | 140                | 8                 | 1.9              | 7                  | 1.7              | 8.3          | 18.5              | 22                     |
| 3            | 220                | 15                | 4.5              | 12                 | 3.7              | 8.8          | 19                | 23                     |
| 4(比較)        | 400                | 12                | 3.2              | 11                 | 3.0              | 8.2          | 17.5              | 3                      |
| 5(比較)        | 50                 | 7                 | 2.0              | 4                  | 1.5              | 8.1          | 17.8              | 4                      |

【0113】表1に示される結果から本発明の効果が明らかである。

【0114】なお、各永久磁石材料のロール面から20mm以下のCr含有量は、約100ppmであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】冷却ロールの断面図である。

【図2】合金溶湯吐出用ノズルと冷却ロールとの位置関係を示す側面図である。

【図3】永久磁石材料製造装置の好適構成例を示す断面図である。

【図4】不活性ガスの吸気部材の好適例を示す断面図である。

【図5】不活性ガスの噴射部材の好適例を示す断面図である。

【符号の説明】

11 合金溶湯

111 合金

112 薄帯状永久磁石材料

113 バドル

12 ノズル

13 冷却ロール

131 基材

132 表面層

100 噴射部材

101 側壁

102 スリット状噴射口

40 103 連通孔

104 ガス管

200 吸気部材

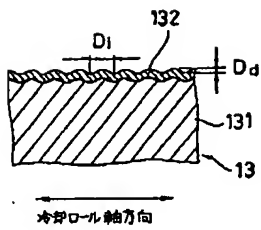
201 側壁

202 スリット状吸気口

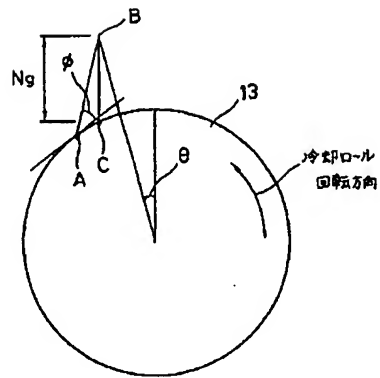
203 連通孔

204 ガス管

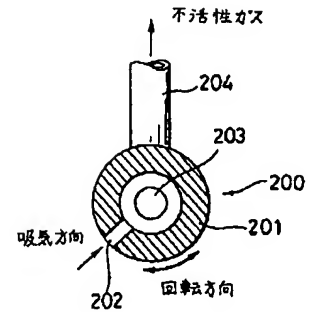
【図1】



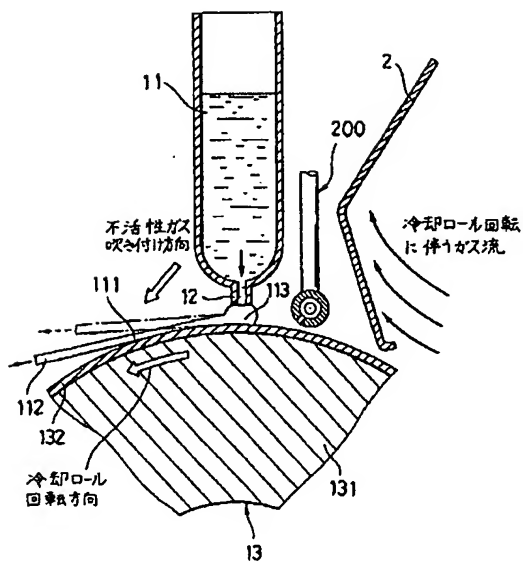
【図2】



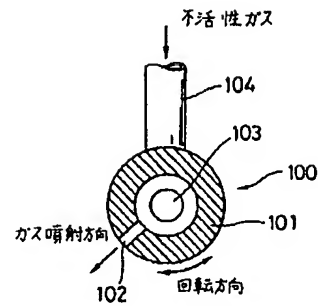
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>  
H01F 1/053  
41/02

識別記号 庁内整理番号  
G 8019-5E

F1

技術表示箇所

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] R (however, R is one or more sorts of the rare earth elements containing Y.), Fe, or Fe and Co, In the cross section of the arbitration which is a cooling roller for cooling the alloy molten metal containing B and manufacturing a permanent magnet ingredient, has the slot which extends in a hoop direction in a peripheral surface, and includes a shaft the average of the distance of the adjacent slots in the field in which an alloy molten metal contacts at least -- 100-300 micrometers it is -- cooling roller characterized by things.

[Claim 2] the center line average of roughness height (Ra) of the peripheral surface in the field which contacts an alloy molten metal at least -- 0.07-5 micrometers it is -- cooling roller according to claim 1.

[Claim 3] the average of said depth of flute in the field in which an alloy molten metal contacts at least -- 1-50 micrometers it is -- cooling roller according to claim 1 or 2.

[Claim 4] The cooling roller according to claim 1 to 3 with which said slot is formed spirally.

[Claim 5] A cooling roller according to claim 1 to 4 with the thermal conductivity of said base material have a base material and Cr surface layer formed in the field of this base material peripheral surface to which an alloy molten metal contacts at least, and higher [ said Cr surface layer ] than thermal conductivity.

[Claim 6] the thickness of said Cr surface layer -- 10-100 micrometers it is -- cooling roller according to claim 5.

[Claim 7] The manufacture approach of the permanent magnet ingredient characterized by having the process which breathes out an alloy molten metal to the peripheral surface of a cooling roller according to claim 1 to 6, and is cooled from a nozzle to it.

[Claim 8] It is the approach of arranging said cooling roller so that the shaft may become almost level, and cooling said alloy molten metal

by the piece rolling method. When the core of A and a nozzle is set to B for the location where discharge and an alloy molten metal collide an alloy molten metal with a cooling roller peripheral surface at the cooling roller hand-of-cut drawer back of a flat surface including the core of a nozzle, and the shaft of a cooling roller, When the include angle phi which the plane of composition and straight line AB of a peripheral surface in A make is made into 45-78 degrees and the location of the apparent vertical and cooling roller peripheral surface which pass along B at which it crosses is set to C, The manufacture approach of the permanent magnet ingredient according to claim 7 which sets the die length of a straight line BC to 1-7mm, sets the ambient pressure force at the time of cooling to 90 or less Torrs, and cools an alloy molten metal by making differential pressure of the top face of an alloy molten metal and inferior surface of tongue in a nozzle into 0.1 - 0.5 kgf/cm<sup>2</sup>.

[Claim 9] the average of the distance of the protruding lines which have the protruding line prolonged in the die-length direction in one [ at least ] principal plane, and adjoin each other -- 100-300 micrometers it is -- permanent magnet ingredient characterized by things.

[Claim 10] the center line average of roughness height (Ra) of the principal plane which has said protruding line -- 0.05-4.5 micrometers it is -- permanent magnet ingredient according to claim 9.

[Claim 11] the average of the height of said protruding line -- 0.7-30 micrometers it is -- permanent magnet ingredient according to claim 9 or 10.

[Claim 12] The standard deviation of the thickness measured in the location of arbitration is 4 micrometers. Permanent magnet ingredient according to claim 9 to 11 which is the following.

[Claim 13] The permanent magnet ingredient according to claim 9 to 12 manufactured using the cooling roller according to claim 1 to 6.

[Claim 14] Permanent magnet ingredient powder characterized by having ground the permanent magnet ingredient according to claim 9 to 13, and being manufactured.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.



1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is R (R is the rare earth elements containing Y.). It is below the same. It is related with the cooling roller for manufacturing the permanent magnet ingredient of the R-Fe-B system containing Fe or Fe, and Co and B with a quenching method, the method of manufacturing a permanent magnet ingredient using this cooling roller, a permanent magnet ingredient, and permanent magnet ingredient powder.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a rare earth magnet which has high performance, the thing of energy product 32MGOe is mass-produced with the Sm-Co system magnet by powder-metallurgy processing. However, this thing has the fault that the raw material price of Sm and Co is high. In rare earth elements, an element with a small atomic weight, for example, a cerium and a praseodymium, and neodymium are in abundance, and its price is cheaper than samarium. Moreover, Fe is cheap compared with Co. Then, R-Fe-B system magnets, such as Nd-Fe-B, are developed, and what is depended on a high-speed quenching method is indicated by JP, 60-9852, A in recent years.

[0003] A high-speed quenching method makes a metaled molten metal collide with a cooling base front face, is quenched, is an approach of obtaining metals, such as the shape of thin band-like one, a thin film integrated circuit, and powder, and is classified into the piece rolling method, the congruence rolling method, a disc method, etc. according to the class of cooling base. By the piece rolling method, one cooling roller is used as a cooling base among these high-speed quenching methods. And inject a molten metal-like alloy from a nozzle and it is made to collide with the peripheral surface of the cooling roller which is rotating to a nozzle, and by making a cooling roller peripheral surface contact, an alloy is cooled from an one direction and a thin band-like quenching alloy is usually obtained. The cooling rate of an alloy is usually controlled by peripheral velocity of a cooling roller.

There are few parts controlled mechanically and the piece rolling method is extremely stable, and economically, since maintenance is also easy, it is used widely. The congruence rolling method is the approach of cooling using the cooling roller of a pair from two directions which counter on both sides of a molten metal-like alloy among these cooling rollers.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the cooling rate of the opposite side (henceforth a free side side) will become inadequate and it will become a desirable diameter of crystal grain in a roll side side by the piece rolling method if the cooling rate of the side (henceforth a roll side side) in contact with a cooling roller front face is generally set as the optimal range, in a free side side, it becomes a big and rough grain and high coercive force is no longer acquired.

[0005] If it cools so that the diameter of crystal grain by the side of a free side may serve as desirable range on the other hand, the cooling rate by the side of a roll side becomes extremely large, it will be in an amorphous condition and high magnetic properties will no longer be acquired by most roll side sides.

[0006] For this reason, conventionally, the peripheral velocity of a cooling roller is set up so that the crystal grain of a particle size desirable as the whole quenching alloy may increase in number most, and this is made into the optimal peripheral velocity.

[0007] However, the optimal peripheral velocity determined as mentioned above is 25 m/s, for example, although it becomes the very narrow range and changes also with the presentation of an alloy, or quality of the materials of a cooling roller. It considers as a core and they are  $\pm 0.5 - 2$  m/s. It is extent. For this reason, it is difficult to have to control peripheral velocity strictly and to mass-produce in low cost.

[0008] by the way, the range of the field of the desirable diameter of crystal grain (thickness of the cooling direction) is about 1 law, and in order to be seldom dependent on the thickness of a thin band, the magnetic properties of way which made thickness of a thin band thin as the whole thin band improve. When the injection capacity from the nozzle of an alloy molten metal is fixed, since it has decided by the presentation of an alloy that the optimal peripheral velocity described above although a thin thin band will be obtained if peripheral velocity is made quick in order to depend for the thickness of a thin band on the peripheral velocity of a cooling roller, in order to make peripheral velocity quick and to decrease the thickness of a thin band, it is

necessary to change the cooling roller itself, and it is not practical. [0009] On the other hand, if injection capacity of an alloy molten metal is lessened, the thickness of a thin band will decrease, but when continuous duty is carried out, a nozzle tends to blockade the molten metal of a R-Fe-B system alloy, in order to tend to react with a nozzle component. For this reason, when mass-producing industrially, the diameter of a nozzle cannot be recklessly made thin.

[0010] Furthermore, even when it cools with the above-mentioned optimal peripheral velocity, by the roll side and free side side, the difference of order will arise about 10 times in the diameter of crystal grain, the field where the desirable diameter of crystal grain is obtained will become very narrow, and various magnetic properties will become an ununiformity in the cooling direction of a quenching alloy.

[0011] For this reason, when a quenching alloy is ground, and the magnet particle of high magnetic properties and the magnet particle of low magnetic properties will be intermingled in the magnet powder obtained, this magnet powder is distributed in a resin binder and it considers as a BONDIDDO magnet, high magnetic properties are not acquired as the whole magnet.

[0012] On the other hand, since a free side does not exist by the congruence rolling method, the diameter of crystal grain in the front face on which a thin band counters becomes almost equivalent. However, a roll side and near a thin band center, since a cooling rate is different, the difference in the diameter of crystal grain poses a problem like the piece rolling method.

[0013] Such a situation to this invention persons are center line average-of-roughness-height  $R_a$  of a peripheral surface as a cooling roller for making the peripheral-velocity dependency of magnetic properties low in Japanese Patent Application No. No. 131492 [ two to ]. The cooling roller set as the predetermined range is proposed.

[0014] Moreover, in Japanese Patent Application No. No. 163355 [ two to ], in order to make small the difference of the cooling rate by the side of a roll side, and the cooling rate by the side of a free side, the surface layer which becomes cooling rollers, such as copper and a copper alloy, from Cr etc. was prepared, the heat transfer in the cooling roller in the case of alloy molten metal cooling was controlled, and it has proposed setting the thickness of a surface layer as the optimal range further.

[0015] This invention improves each above-mentioned proposal further, and aims at offering a means by which the R-Fe-B system permanent magnet ingredient of the more uniform diameter of crystal grain can be

manufactured.

[0016]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (14).

(1) R (however, R is one or more sorts of the rare earth elements containing Y.), In the cross section of the arbitration which is a cooling roller for cooling the alloy molten metal containing Fe or Fe, and Co and B, and manufacturing a permanent magnet ingredient, has the slot which extends in a hoop direction in a peripheral surface, and includes a shaft the average of the distance of the adjacent slots in the field in which an alloy molten metal contacts at least -- 100-300 micrometers it is -- cooling roller characterized by things.

[0017] (2) the center line average of roughness height (Ra) of the peripheral surface in the field which contacts an alloy molten metal at least -- 0.07-5 micrometers it is -- cooling roller given in the above (1).

[0018] (3) the average of said depth of flute in the field in which an alloy molten metal contacts at least -- 1-50 micrometers it is -- cooling roller the above (1) or given in (2).

[0019] (4) The above (1) in which said slot is formed spirally thru/or a cooling roller given in either of (3).

[0020] (5) A cooling roller the above (1) of said Cr surface layer with the thermal conductivity of said base material have a base material and Cr surface layer formed in the field of this base material peripheral surface to which an alloy molten metal contacts at least, and higher than thermal conductivity thru/or given in either of (4).

[0021] (6) the thickness of said Cr surface layer -- 10-100 micrometers it is -- cooling roller given in the above (5).

[0022] (7) The manufacture approach of the permanent magnet ingredient characterized by having the process which breathes out an alloy molten metal to the peripheral surface of a cooling roller the above (1) thru/or given in either of (6), and is cooled from a nozzle to it.

[0023] (8) Arrange said cooling roller so that the shaft may become almost level. Are the approach of cooling said alloy molten metal by the piece rolling method, and an alloy molten metal to the cooling roller hand-of-cut drawer back of a flat surface including the core of a nozzle, and the shaft of a cooling roller Discharge, When the core of A and a nozzle is set to B for the location where an alloy molten metal collides with a cooling roller peripheral surface, When the include angle phi which the plane of composition and straight line AB of a peripheral surface in A make is made into 45-78 degrees and the location of the

apparent vertical and cooling roller peripheral surface which pass along B at which it crosses is set to C, The manufacture approach of a permanent magnet ingredient given in the above (7) which sets the die length of a straight line BC to 1-7mm, sets the ambient pressure force at the time of cooling to 90 or less Torrs, and cools an alloy molten metal by making differential pressure of the top face of an alloy molten metal and inferior surface of tongue in a nozzle into 0.1 - 0.5 kgf/cm<sup>2</sup>.

[0024] (9) the average of the distance of the protruding lines which have the protruding line prolonged in the die-length direction in one [ at least ] principal plane, and adjoin each other -- 100-300 micrometers it is -- permanent magnet ingredient characterized by things.

[0025] (10) the center line average of roughness height (Ra) of the principal plane which has said protruding line -- 0.05-4.5 micrometers it is -- permanent magnet ingredient given in the above (9).

[0026] (11) the average of the height of said protruding line -- 0.7-30 micrometers it is -- permanent magnet ingredient the above (9) or given in (10).

[0027] (12) The standard deviation of the thickness measured in the location of arbitration is 4 micrometers. The above (9) which is the following thru/or permanent magnet ingredient given in either of (11).

[0028] (13) The above (9) manufactured by the above (1) thru/or either of (6) using the cooling roller of a publication thru/or a permanent magnet ingredient given in either of (12).

[0029] (14) Permanent magnet ingredient powder characterized by having ground the permanent magnet ingredient of a publication to the above (9) thru/or either of (13), and being manufactured.

[0030]

[Function and Effect] By the piece rolling method and the congruence rolling method, the cooling rate of an alloy increases, so that the peripheral velocity of a cooling roller becomes quick. This is for the cooling roller surface area supplied to per unit time amount to increase, when peripheral velocity becomes quick. On the other hand, if irregularity exists in a cooling roller peripheral surface, although the heights of a cooling roller peripheral surface stick the alloy molten metal in contact with a cooling roller peripheral surface, its adhesion with a crevice is low, and the adhesion with a crevice will fall further, so that peripheral velocity becomes quick. For this reason, the touch area of a cooling roller peripheral surface and an alloy becomes small, so that peripheral velocity is quick, and a cooling rate falls compared with a cooling roller with a smooth peripheral surface.

[0031] Therefore, since the cooling rate of an alloy molten metal brings

a result by which the increment in a cooling rate by increase of the cooling roller surface area supplied and the cooling rate fall depending on the surface roughness of a cooling roller peripheral surface were synthesized, if the surface roughness of a cooling roller peripheral surface differs, even if peripheral velocity is fixed, a cooling rate will change.

[0032] Since the cooling roller of this invention has the slot which extends in a hoop direction in a predetermined pitch and the increment in a cooling rate by increase of the cooling roller surface area supplied and the cooling rate fall depending on the surface roughness of a cooling roller peripheral surface balance mostly, even if peripheral velocity changes, the cooling rate of an alloy hardly changes and, moreover, does not almost have the variation in the cooling rate by the location, either.

[0033] For this reason, even if it changes the peripheral velocity of a cooling roller, the diameter of crystal grain hardly changes, but the permanent magnet ingredient obtained by this invention has the very low peripheral-velocity dependency of magnetic properties. Moreover, since the distance between slots has gathered, the variation in the diameter of crystal grain in a principal plane is very small. Therefore, it is not necessary to make peripheral-velocity management of a cooling roller strict and, and by low cost, the practical life of equipment is also stabilized and can mass-produce the small permanent magnet ingredient of elongation and property variation.

[0034] furthermore, since the cooling rate of about 1 law is obtained with a wide range peripheral velocity, a thickness change of a permanent magnet ingredient can be made free by peripheral-velocity modification, and the magnetic-properties fluctuation at this time is very small. therefore, a thin permanent magnet ingredient obtains, without making thin the diameter of an alloy molten metal injection nozzle -- having -- a permanent magnet ingredient with the high content of the crystal grain of a desirable particle size -- mass-production nature -- it can manufacture highly.

[0035] Moreover, even when manufacturing the permanent magnet ingredient of the same thickness with the optimal peripheral velocity, high magnetic properties are acquired by using the cooling roller of this invention.

[0036]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained to a detail.

[0037] In this invention, the alloy of the shape of a molten metal

containing Fe or Fe, and Co and B is injected from a nozzle, by making the peripheral surface of the cooling roller which is rotating to a nozzle contact, said alloy is cooled and a permanent magnet ingredient is manufactured. [ R (however R is one or more sorts of the rare earth elements containing Y.), and ] That is, in this invention, the piece rolling method or the congruence rolling method is used for quenching of an alloy molten metal.

[0038] As shown in <slot of cooling roller peripheral surface> drawing 1 , the cooling roller 13 of this invention has a slot in a peripheral surface. the average of the distance  $D_i$  of the adjacent slots in the field in which an alloy molten metal contacts at least in the cross section of the arbitration which the slot on the peripheral surface has extended in the hoop direction, and includes the shaft of a cooling roller -- 100-300 micrometers it is . An alloy molten metal stops being able to invade into Mizouchi easily as the average of distance  $D_i$  is said under range. For this reason, the effectiveness which an alloy molten metal is no longer cooled by homogeneity, and controls fluctuation of a cooling rate falls remarkably. Since the adhesion in a slot does not fall even if peripheral velocity becomes high when distance  $D_i$  has exceeded said range, the cooling rate control effectiveness becomes low too. In addition, it is desirable about all slots that distance  $D_i$  is said range, and it is more desirable that distance  $D_i$  is the same about all slots.

[0039] Not only when the direction and hoop direction of a slot are in agreement that the slot has extended in the hoop direction in this specification, but these may cross. For example, when a cooling roller is rotated and cutting is carried out, moving a cutting tool crosswise [ of a cooling roller peripheral surface ], a spiral slot is formed and the direction and hoop direction of a slot are not in agreement. The include angle of the direction of a slot and a hoop direction to make is preferably made into 30 degrees or less. When a spiral slot is formed by the above-mentioned approach, said include angle usually becomes 3 degrees or less.

[0040] Moreover, although one continuous slot is formed in a peripheral surface in a predetermined pitch by the above-mentioned cutting, in this invention, you may be not the continuation slot that two or more slots may be formed and carries out a peripheral surface 1 round but the intermittent slot, and the slot may lie in a zigzag line.

[0041] the average of the depth of flute  $D_d$  of the field where an alloy molten metal contacts -- 1-50 micrometers it is -- things are desirable. When it considers as the depth which exceeds said especially range when

the average of the depth  $D_d$  separates from said range, the cooling rate control effectiveness becomes inadequate. In addition, it is desirable about all slots that the depth  $D_d$  is said range, and it is more desirable that the depth  $D_d$  is substantially equal about all slots.

[0042] Although especially the cross-section configuration of the slot in a cross section including the shaft of a cooling roller is not limited, when a cross-section configuration is a letter of a sign curve, heights and the crevice of the thing with the good adhesion control effectiveness of an alloy molten metal are the shape not of a rectangle but the cases where it is connected smoothly. In addition, the cross-section configuration of a slot can be checked with a sensing-pin type surface roughness meter etc.

[0043] Although what is necessary is not to limit especially the approach of forming a slot in a cooling roller, but just to choose from various kinds of machining methods, chemical etching methods, etc. suitably, cutting which described the precision of the distance between slots above from the ability to do highly as machining is desirable.

[0044] the center line average of roughness height ( $R_a$ ) of a peripheral surface in contact with the alloy molten metal of a <surface roughness of cooling roller peripheral surface> cooling roller -- 0.07-5 micrometers especially -- 0.15-4 micrometers it is -- things are desirable. Even if it makes peripheral velocity increase that  $R_a$  of a cooling roller peripheral surface is said under range, the adhesion of a cooling roller peripheral surface and an alloy will not fall, but the peripheral-velocity dependency of a cooling rate will become high. When  $R_a$  of a cooling roller exceeds said range, it is in the inclination to become so large that the surface roughness of a cooling roller peripheral surface not disregarded to the thickness of a permanent magnet ingredient, and for thickness to become an ununiformity. In addition, the center line average of roughness height ( $R_a$ ) is specified to JIS B 0601.

[0045] In order to make smaller variation in the diameter of crystal grain of a <cooling roller surface layer> permanent magnet ingredient, it is desirable to consider a cooling roller as the configuration in which Cr surface layer was formed on the surface of the base material. In this case, a base material is chosen so that the thermal conductivity of Cr surface layer may become lower than the thermal conductivity of a base material. Especially the thermal conductivity of Cr surface layer is usually below 0.45J/(cm-s-K) below 0.6J/(cm-s-K). In addition, the thermal conductivity in this specification is a value in ordinary temperature and ordinary pressure.



[0046] Vickers hardness Hv of Cr surface layer It takes or more for 600 500 or more preferably. Hv The abrasion loss of Cr surface layer at the time of alloy molten metal cooling increases that it is less than 500, and it is Ra. In order to change, the variation in magnetic properties arises in lot-to-lot. Moreover, Hv of Cr surface layer It takes or less for 1050 1200 or less preferably. Hv When 1200 is exceeded, when cooling of an alloy molten metal is repeated and is performed, the crack of Cr surface layer and exfoliation may arise by the thermal shock, and cooling of an alloy molten metal may become impossible substantially.

[0047] the thickness of Cr surface layer -- 10-100 micrometers especially -- 20-50 micrometers it is -- things are desirable. If the thickness of Cr surface layer is said within the limits, the deposit of the grain boundary phase which heat transfer to a base material is performed promptly, consequently mainly consists of R PUA phases will become good, and a high residual magnetic flux density will be obtained. Such effectiveness will not be acquired if the thickness of Cr surface layer separates from said range. In addition, what is necessary is just to make the decision of the concrete thickness of said within the limits in consideration of various conditions, such as a dimension of a cooling roller, and relative velocity of a cooling roller and an alloy molten metal.

[0048] Although there is especially no limit in the formation approach of Cr surface layer and it can choose from various approaches, such as liquid phase plating, a vapor plating, thermal spraying, adhesion of sheet metal, and a shrink fitting of a cylindrical member, since control of Vickers hardness is easy, forming with electroplating is desirable. What is necessary is just to control various conditions, such as current density, source concentration of Cr of a plating bath, and plating bath temperature, in order to control the Vickers hardness of Cr surface layer in electroplating. In addition, the front face may be ground after Cr surface layer formation if needed.

[0049] Cr may be included near the roll side of the permanent magnet ingredient obtained using the cooling roller which has such a surface layer. This Cr is diffused from a cooling roller peripheral surface at the time of high-speed quenching. In this case, from a roll side, the range of Cr content is 20nm or less in the thickness direction, and it is 10-500 ppm. It is extent.

[0050] There is especially no limit and the base material of a cooling roller can choose it, if it consists of the quality of the materials with which the relation of the above thermal conductivity is filled. For example, copper, a copper system alloy, silver, a silver system alloy,

etc. can be used, when using for high-speed quenching of an alloy with the low melting point, aluminum and an aluminum system alloy can also be used, but that thermal conductivity is high and since it is cheap, it is desirable to use copper or a copper system alloy. As a copper system alloy, a copper beryllium alloy etc. is desirable. As for the thermal conductivity of a base material, it is desirable that it is more than  $1.4\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$ , and it is more than  $2.5\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$  still more preferably more than  $2\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$  more preferably.

[0051] In addition, in order to obtain Cr surface layer of uniform thickness, after forming a slot in the peripheral surface of a base material, it is desirable to form Cr surface layer by liquid phase plating, the vapor plating, thermal spraying, etc. Moreover, in forming Cr surface layer by adhesion of sheet metal, the shrink fitting of a cylindrical member, etc., it forms a slot after adhesion or a shrink fitting, using sheet metal and the cylindrical member which have a slot.

[0052] <Permanent magnet ingredient> The permanent magnet ingredient which is cooled by the cooling roller mentioned above and is obtained has the protruding line prolonged in the die-length direction in one [ at least ] principal plane. And the average of the distance of adjacent protruding lines is usually 100-300 micrometers. It becomes. Moreover, the average of convex height is usually 0.7-30 micrometers, when the average of the depth of flute is said range. It becomes extent. Moreover, Ra of the roll side of a permanent magnet ingredient It is usually Ra of a cooling roller peripheral surface. It becomes the following. This is for the adhesion of an alloy and a cooling roller to fall, so that the peripheral velocity of a cooling roller increases, as described above. Ra of a cooling roller peripheral surface When it is said range, it is Ra of the roll side of a permanent magnet ingredient. Ra of a cooling roller peripheral surface It corresponds and is 0.05-4.5 micrometers. It is 0.13-3.7 micrometers preferably. It becomes.

[0053] In addition, quenching Ushiro's permanent magnet ingredient is the particle diameter of 30-700 micrometers. It is ground to extent and applied to a BONDIDDO magnet etc. Ushiro who did disintegration can also check the above-mentioned convex one by observing the roll side of a particle.

[0054] With the permanent magnet ingredient obtained using the above-mentioned cooling roller When the most distant field from the thickness direction of a permanent magnet ingredient is set to D from the field (roll side) which contacted the cooling roller at the time of high-speed quenching and the near field of a roll side is set to P, Relation with the diameter p of average crystal grain in the diameters d and P of

average crystal grain in D can be set to  $d/p \leq 2.5$  at  $d/p \leq 10$  especially  $d/p \leq 4$ , and a pan. In addition, although the minimum of  $d/p$  is usually 1, when the cooling roller which has especially Cr surface layer when the cooling roller mentioned above is used is used, an about [ 1.5  $\leq d/p \leq 2$  ] good value can be acquired easily.

[0055] The diameter of average crystal grain in each of these fields is the following, and is made and computed. A permanent magnet ingredient is usually obtained as the shape of thin band-like one, a thin film integrated circuit, or a flat particle, and both the rolls side where a roll side and it, and the field (free side) that counters counter by the congruence rolling method by becoming a principal plane turns into a principal plane by the piece rolling method. In this specification, the thickness direction of a permanent magnet ingredient means the direction of a normal of this principal plane. And the above-mentioned field D turns into a field near the free side by the piece rolling method, and serves as near the thickness direction (cooling direction) center by the congruence rolling method. Moreover, Field P turns into a field near the roll side. In this case, each width of face of the magnet thickness direction of Field D and Field P is set to one fifth of magnet thickness.

[0056] the diameter  $d$  of average crystal grain in the above-mentioned field D -- 0.01-2 micrometers especially -- 0.02-1.0 micrometers it is -- the diameter [ in / things are desirable and / Field P ]  $p$  of average crystal grain -- 0.005-1 micrometer especially -- 0.01-0.75 micrometers it is -- things are desirable. An energy product falls that mean particle diameter is under this range, and if this range is exceeded, high coercive force will not be acquired. It is desirable to perform measurement of the diameter of average crystal grain in these fields with a scanning electron microscope.

[0057] moreover, the width of face of the grain boundary -- Field D -- setting -- 0.001-0.1 micrometers especially -- 0.002-0.05 micrometers it is -- things -- desirable -- Field P -- setting -- 0.001-0.05 micrometers especially -- 0.002-0.025 micrometers it is -- things are desirable. High coercive force is not acquired with the width of face of the grain boundary being under this range, but if this range is exceeded, saturation magnetic flux density will fall.

[0058] In addition, the thickness of a permanent magnet ingredient is 10 micrometers. Considering as the above is desirable. Thickness is 10 micrometers. It is because surface area will increase superfluously in a powder chemically-modified [ at the time of making it a BONDIDDO magnet ] degree, and its handling and it will become easy to oxidize, if it becomes the following.

[0059] When using the piece rolling method, the thickness of a permanent magnet ingredient is 60 micrometers. Considering as the following is desirable. By considering as such thickness, the difference of the diameter of average crystal grain by the side of a roll side and a free side can be made small. Moreover, it is 45 micrometers, without extracting the path of the injection nozzle of an alloy molten metal, since an almost fixed cooling rate will be obtained in the large peripheral-velocity range if the above-mentioned cooling roller is used. The thin band-like permanent magnet ingredient of the following thickness can be obtained.

[0060] In addition, for a permanent magnet ingredient, the standard deviation of the thickness measured in the location of arbitration is 4 micrometers. It is desirable that it is the following. Since the variation in the diameter of crystal grain will also become small if the variation in thickness is small, when it grinds, the magnet powder which consists of a magnet particle to which the property was equal is obtained. Moreover, since the permanent magnet ingredient with uniform thickness has the high efficiency of comminution, the sharp magnet powder of particle size distribution is obtained. For this reason, the BONDIDDO magnet of high coercive force and a high residual magnetic flux density is realized. Although the fall of the adhesion of alloy molten metals, such as lack of a pressure at the time of carrying out the regurgitation of the alloy molten metal from the contamination and the nozzle of a controlled atmosphere, and a cooling roller peripheral surface is mentioned as a fluctuation factor of thickness, if the cooling roller which has the above-mentioned slot is used, the touch area of an alloy molten metal and a cooling roller peripheral surface will increase, adhesion will improve, and the standard deviation of thickness is 4 micrometers. The following permanent magnet ingredients are obtained easily.

[0061] If the alloy molten metal cooled with the cooling roller of this invention contains Fe or Fe, and Co and B, there will be especially no limit in a presentation, and no matter it may be presentation [ what ], effectiveness of this invention is realized. [ R (however, R is one or more sorts of the rare earth elements containing Y.), and ] And the permanent magnet ingredient obtained by cooling has only the main phase of the crystal structure of tetragonal system substantially, or has such a main phase and the subphase of an amorphous substance and/or a crystalline substance. A tetragonal compound stable as a R-T-B compound (T is Fe and/or Co) is  $R_2 T_{14}B$  (R= 11.76 atom %, T= 82.36 atom %, B= 5.88 atom %), and the main phase is substantially formed from this

compound. Moreover, a subphase exists as the grain boundary of the main phase.

[0062] The desirable example of a configuration in the case of applying the cooling roller of <manufacture approach> this invention to the piece rolling method under the ambient atmosphere of the comparatively high pressure of ordinary pressure extent is shown in drawing 3 .

[0063] The windshield cooling roller 13 and a nozzle 12 are in an inert gas ambient atmosphere, and the cooling roller 13 is rotating them in the direction of an arrow head. About 13-cooling roller inert gas serves as a gas stream which has the rate of a cooling roller hand of cut according to the viscosity. It is injected from a nozzle 12, is contacted and cooled by the peripheral surface of a cooling roller 13, and the alloy molten metal 11 serves as the thin band-like permanent magnet ingredient 112, and flies away to the hand of cut of a cooling roller 13. Near the cooling roller peripheral surface on the right-hand side of a nozzle 12 (near side of a hand of cut), the windshield 2 is formed all over drawing. A part of above mentioned inert gas style [ at least ] which a windshield 2 accompanies cooling roller 13 peripheral surface, and flows is intercepted, and it suppresses that said gas stream hits a paddle (the alloy molten metal which exists between nozzle 12 point and cooling roller 13 peripheral surface collecting) 113. The amount of inert gas involved in between a cooling roller peripheral surface and the injected alloy molten metal by this can be reduced.

[0064] When not decompressing especially at the time of cooling of an alloy molten metal, it is desirable to prevent said gas stream hitting the paddle 113 neighborhood which forms a windshield 2 before a nozzle 12 in this way, and consists of alloy molten metals 11. Since it is suppressed remarkably that inert gas is involved in between an alloy and a cooling roller peripheral surface, the adhesion of an alloy and a cooling roller peripheral surface improves, and location-dispersion of the cooling rate of a roll side decreases and dispersion in the diameter of crystal grain by the side of a free side also decreases by such configuration, the detailed and uniform grain structure is obtained and the permanent magnet which has high magnetic properties is realized.

[0065] If said a part of gas stream [ at least ] which reaches a paddle 113 can be intercepted, there will be especially no limit in the configuration, but a windshield 2 is easy to manufacture, and since the gas stream screening effect is high, as shown in drawing 3 , using a plate, it is desirable [ a windshield ] to carry out configuration processing and to consider as a windshield 2. The windshield 2 shown in drawing 3 has two flextions, and consists of the three monotonous

sections. When the tabular windshield 2 has elasticity, the monotonous section nearest to a cooling roller has the operation of a windshield 2 which surfaces the lower part from a cooling roller peripheral surface at least in response to the gas stream accompanying cooling roller rotation. By adjusting the include angle of this monotonous section and a cooling roller peripheral surface to make, and the area of this monotonous section, it is possible to control distance with the flying height, i.e., a windshield, and a cooling roller peripheral surface. However, it is good also as a configuration which is not based on rotation of a cooling roller but keeps the distance of a windshield and a cooling roller constant using a rigid high windshield.

[0066] Moreover, the windshield of a configuration as shown in the following besides the windshield of a configuration of being shown in drawing 3 is desirable. For example, it is good also as a configuration which intercepts a part of gas stream [ at least ] which forms a side plate which covers a part of cooling roller side face [ at least ] at the crosswise edge of the windshield of a configuration of being shown in drawing 3 , covers with this side plate to an about 113-paddle cooling roller side face preferably, and flows from near a paddle side face. Moreover, it is good also as a configuration which prepares the windshield which curved in the lengthwise direction or the longitudinal direction, for example, the windshield of a cross-section U typeface, so that a paddle may be surrounded, rectifies a gas stream, and stops the contamination of the gas stream near a paddle.

[0067] Although what is necessary is not to limit especially the distance of a windshield 2 and a cooling roller peripheral surface, but just to set up suitably according to the location of a windshield, the peripheral velocity of a cooling roller 13, etc., the rate of the gas stream generated with cooling roller rotation is the highest at a cooling roller peripheral surface, and since it decreases rapidly as it separates from a peripheral surface, in order to intercept said gas stream effectively, it is desirable to set said distance at the time of cooling roller rotation especially to 3mm or less 5mm or less. Moreover, although there is especially no minimum of said distance, since a windshield and a cooling roller peripheral surface may contact with the irregularity of a cooling roller peripheral surface, the eccentricity of a cooling roller, etc. at the time of cooling roller rotation, in order to avoid this, it is desirable [ said especially distance ] to be referred to as 0.2mm or more 0.1mm or more. In addition, although it is desirable to continue crosswise [ of a windshield ] and to suppose that it is fixed as for said distance, as long as it is said within the

limits, you may change with locations.

[0068] Moreover, although especially the width of face (distance between edges of the windshield in the cross direction of a cooling roller peripheral surface) of a windshield is not limited, it is desirable to carry out to more than the width of face of a cooling roller peripheral surface, and lengthening is more desirable than especially the width of face of a cooling roller peripheral surface about 10%.

[0069] There is especially no limit also in the height of a windshield. Namely, what is necessary is just to set up height suitably if needed, since the modality of the gas stream which should be intercepted changes with peripheral velocity of a cooling roller etc. Moreover, since the nozzle which held the alloy molten metal is also exposed to said gas stream, when using the nozzle which is easy to be cooled, it is desirable to set up the height of a windshield so that the gas stream equivalent to a nozzle can be intercepted. Since molten metal temperature can be stabilized and the molten metal discharge quantity from a nozzle can be stabilized by preventing cooling of a nozzle, a homogeneous permanent magnet ingredient can be obtained in the die-length direction, and a lot-to-lot property difference can also be lessened.

[0070] Although what is necessary is just to set up a location suitably according to a dimension, peripheral velocity, etc. of a cooling roller so that especially the location of the windshield to a nozzle may not be limited but gas stream contamination can be prevented effectively, when a cooling roller peripheral surface is accompanied and it measures, it is usually desirable [ the distance of a nozzle center position and a windshield ] to consider especially as 70mm or less extent 150mm or less.

[0071] Especially the quality of the material of a windshield is not limited. Namely, what is necessary is just to choose various metals, resin, etc. from what can intercept a gas stream suitably.

[0072] In inhalation-of-air means this invention, an inhalation-of-air means may be established near the cooling roller 13 peripheral surface between a windshield 2 and a paddle 113. An inhalation-of-air means achieves the operation which carries out the inhalation of air of the controlled atmosphere near a paddle, and decompresses it partially, and reduces further the amount of the controlled atmosphere involved in between an alloy molten metal and a cooling roller peripheral surface.

[0073] Although especially the configuration of an inhalation-of-air means is not limited, it is desirable to use what has a slit-like inlet [ as / whose longitudinal direction is the cross direction of a cooling roller peripheral surface ]. It is desirable to use the inhalation-of-

air member 200 of a configuration of to be shown, for example in drawing 3 and drawing 4 as such an inhalation-of-air means. The inhalation-of-air member 200 shown in drawing 4 R> 4 has the cylinder-like peripheral wall 201 and the slit-like inlet 202 which penetrates this peripheral wall 201. The longitudinal direction of the slit-like inlet 202 is almost parallel to the shaft of an inhalation-of-air member, i.e., the shaft of the cylinder-like peripheral wall 201. One edge (in the example of illustration, it exists in the side front of space.) of the cylinder-like peripheral wall 201 is blockaded, the gas pipe 204 which is open for free passage in a peripheral wall 201 through the free passage hole 203 is connected to the other-end section, and the pump which is not illustrated is connected to the other end of this gas pipe 204. A controlled atmosphere is inhaled by the drive of a pump from the slit-like inlet 202, and it decompresses near the slit-like inlet 202.

[0074] Such an inhalation-of-air member 200 is arranged near the cooling roller so that the shaft of an inhalation-of-air member and the shaft of said cooling roller may become almost parallel. And whenever [ near a paddle / reduced pressure ] is controllable by making it rotate, changing the location to the paddle 113 of the inhalation-of-air member 200, or changing the inspired air volume of a controlled atmosphere so that the shaft may serve as the center of rotation mostly in the inhalation-of-air member 200.

[0075] Since the effectiveness of an inhalation-of-air means changes with an inlet configuration, the dimension, the inspired air volume per unit time amount, etc. Although what is necessary is just to determine experimentally that especially the location of a slit-like inlet is not limited but desired effectiveness is acquired Usually, when a cooling roller peripheral surface is accompanied and it measures, as for the distance of an inlet and a nozzle, it is desirable to be referred to as about 5-70mm, and as for the distance of an inlet and a cooling roller peripheral surface, it is desirable to be referred to as about 0.1-15mm.

[0076] In addition, the concrete configuration about a windshield and an inhalation-of-air means investigates irregularity, a diameter of crystal grain, etc. of a roll side of a permanent magnet ingredient which were manufactured, and should just determine them experimentally.

[0077] It is desirable to push against a cooling roller side the alloy which exists near a cooling roller peripheral surface, and to make the contact time of an alloy and a cooling roller peripheral surface extend by spraying an inert gas style in the direction which tends toward a cooling roller peripheral surface in inert gas blasting this invention.

[0078] By the piece rolling method, as it is dragged by the cooling



roller peripheral surface, it becomes thin band-like and is cooled, and subsequently the alloy molten metal which collided with the cooling roller peripheral surface to rotate separates from a cooling roller peripheral surface. In such a piece rolling method, if the alloy touches the cooling roller peripheral surface long enough, both roll side and free side sides will be comparatively cooled by homogeneity by heat conduction to a cooling roller. That is, in order to obtain the uniform quenching alloy of the diameter of crystal grain, when the roll side side of an alloy has solidified mostly and a free side side is in a melting condition, it is needed for the alloy to fully touch the cooling roller peripheral surface.

[0079] However, although it is mainly cooled in a roll side side by heat conduction to a cooling roller in order that a molten metal-like R-Fe-B system alloy may separate from a roll peripheral surface promptly, after colliding with a cooling roller peripheral surface, it will mainly be cooled by heat dissipation into an ambient atmosphere in a free side side, and a cooling rate will be extremely different by the roll side side and free side side.

[0080] Then, if the contact time of an alloy and a cooling roller peripheral surface is made to extend by the above-mentioned approach, the rate for which it depends on heat conduction to a cooling roller in cooling by the side of a free side will increase, and the difference of the cooling rate by the side of a roll side and a free side will become remarkably small. Moreover, since inert gas is sprayed on a free side side, the cooling rate by the side of a free side improves further. Therefore, the difference of a cooling rate becomes small by the roll side and free side side. Moreover, since cooling effectiveness improves, the rotational speed of the cooling roller needed becomes low about 5 to 15%, for example, and the burden of a cooling system decreases.

[0081] The configuration which sprays an inert gas style on drawing 3 is shown concretely. By the piece rolling method shown in drawing 3, an alloy 111 is cooled from an one direction by injecting the alloy molten metal 11 from a nozzle 12, making it collide with the peripheral surface of the cooling roller 13 which is rotating to a nozzle 12, and contacting the alloy 111 which exists near cooling roller 13 peripheral surface to cooling roller 13 peripheral surface. In addition, a cooling roller 13 consists of the base materials 131 and surface layers 132 which were mentioned above.

[0082] And the contact time of the alloy 111 and cooling roller 13 peripheral surface which exist near cooling roller 13 peripheral surface is made to extend by spraying an inert gas style in the direction which

tends toward cooling roller 13 peripheral surface. When not spraying an inert gas style, the alloy after colliding with a cooling roller 13 will separate from cooling roller 13 peripheral surface, as the drawing middle point line showed, and the contact time of an alloy and a cooling roller peripheral surface will become short.

[0083] In addition, although an alloy 111 is based also on distance from a nozzle 12, it is in a coagulation object, a melting object, or the condition that these [ both ] exist, and a roll side side has many rates of a coagulation object, and it is usually thin band-like [ with many rates of a melting object ] at a free side side.

[0084] If the direction on which an inert gas style is sprayed is a direction which tends toward cooling roller 13 peripheral surface on both sides of an alloy 111, there will be especially no limit, but as an arrow head shows in drawing 3 , it is desirable to spray so that the include angle of the direction of blasting of an inert gas style and the travelling direction of the thin band-like permanent magnet ingredient 112 obtained by cooling to accomplish may serve as an obtuse angle. As for this include angle, it is desirable that it is about 100-160 degrees. This is for the sprayed inert gas to prevent hitting a paddle 113 directly, and to maintain a paddle at a steady state. When inert gas is directly sprayed on a paddle, some paddles may be cooled, the viscosity of the part may become high, and the configuration of a paddle may change. For this reason, the alloy thin band of uniform thickness is no longer obtained. In addition, the travelling direction of the thin band-like permanent magnet ingredient 112 is almost equal to the tangential direction of the cooling roller peripheral surface in the location where an alloy 111 separates from cooling roller 13 peripheral surface.

[0085] Moreover, the alloy immediately after colliding with a cooling roller is in a melting condition from a free side to a quite deep part, if gas is sprayed on the alloy of this condition, a free side will lenticulate according to a gas stream, it will be in a condition, and the alloy thin band of uniform thickness will not be obtained, and will produce slowness and fastness in the heat transfer within an alloy, and will produce dispersion in the diameter of crystal grain. For this reason, as for spraying inert gas on the alloy immediately after colliding with a cooling roller, avoiding is desirable.

[0086] As for the location which sprays inert gas on an alloy, specifically, it is desirable that it is the location which the path of a nozzle 12 left 5 or more times with the location as the starting point where an alloy molten metal collides with a cooling roller.

[0087] Moreover, in the location extremely distant from the paddle,

since the free side side of an alloy has solidified completely, the effectiveness described above even if it sprayed inert gas is not acquired. Therefore, although the diameter of a cooling roller etc. is depended on other conditions, as for the location which sprays inert gas on an alloy, for example, it is desirable to consider as the location which the path of a nozzle 12 left 50 or less times with the location as the starting point where an alloy molten metal collides with a cooling roller. In addition, with the location on which the inert gas in this case is sprayed, it considers as the edge of the side near the nozzle 12 of a gas stream instead of the core of an inert gas style. Moreover, with the diameter of a nozzle in case a nozzle is a slit-like, it considers as the path measured to the cooling roller hand of cut. Thus, the location on which inert gas is sprayed is related to the diameter of a nozzle, and is defined for the condition and cooling effectiveness of a paddle changing by the size of the diameter of a nozzle, and the melting condition of an alloy changing according to these.

[0088] There is especially no limit in various conditions, such as the direction of blasting of inert gas, a flow rate, the rate of flow, and an injection pressure. Various conditions, such as injection capacity of the diameter of a nozzle and an alloy molten metal, a dimension of a cooling roller, and an ambient atmosphere at the time of cooling, are taken into consideration. Although what is necessary is just to set up still more nearly experimentally so that the desirable diameter of crystal grain may be obtained by the roll side [ of an alloy ], and free side side For example, when injecting an alloy molten metal from the nozzle of diameter extent of 0.3-5mm in the inert gas ambient atmosphere of 1 atmospheric-pressure extent, as for inert gas, it is desirable to be injected from a slit [ as / whose longitudinal direction is the cross direction of an alloy thin band ]. In this case, as for the dimension of about 0.2-2mm and a slit longitudinal direction, it is [ slit width ] desirable that the distance of the 3 or more times, slit, and cooling roller peripheral surface of an alloy thin bandwidth is about 0.2-15mm. Moreover, as for an injection pressure, it is desirable that it is about 1-9kg/cm<sup>2</sup>. When the distance of a slit and a cooling roller peripheral surface becomes said under range, a slit and the alloy on a cooling roller peripheral surface may contact. Moreover, the inert gas injected when said distance exceeded said range is spread, and predetermined effectiveness becomes is hard to be acquired, and a paddle becomes is easy to be cooled.

[0089] Although there is especially no limit in the means for spraying inert gas, it is desirable to use the injection member which has inert

gas injection tips, such as the shape of a slit which was described above, in this invention. Moreover, it is desirable by rotating or moving an injection member to consider as the configuration which can change the blasting location of an inert gas style, i.e., the location where the edge of the side near the nozzle of an inert gas style contacts an alloy.

[0090] It is desirable to specifically use an injection member as shown in drawing 5 . The injection member 100 shown in drawing 5 has the cylinder-like peripheral wall 101 and the slit-like injection tip 102 which penetrates this peripheral wall 101. The longitudinal direction of the slit-like injection tip 102 is almost parallel to the shaft of an injection member, i.e., the shaft of the cylinder-like peripheral wall 101. It is blockaded and the gas pipe 104 which is open for free passage in a peripheral wall 101 through the free passage hole 103 is connected to the other-end section, and one edge (in the example of illustration, it exists in the side front of space.) of the cylinder-like peripheral wall 101 is constituted so that inert gas may be sent into the injection member 100 interior by this. From the slit-like injection tip 102, the inert gas with which it filled up in the injection member 100 has directivity, and is injected.

[0091] Such an injection member 100 is arranged near the cooling roller so that the shaft of an injection member and the shaft of said cooling roller may become almost parallel. And the direction of blasting of an inert gas style can be changed free by rotating the injection member 100 so that the shaft may serve as the center of rotation mostly.

[0092] As for the permanent magnet ingredient manufactured in this mode, it is possible for the inert gas sprayed at the time of cooling to detect to be mostly contained near the free side near the roll side. For example, it is Ar gas and N<sub>2</sub> as inert gas to spray. When gas is used, Auger analysis etc. can detect easily. In this case, the range of the content of inert gas is 50nm or less from a free side to the thickness direction, for example, it is 50-500 ppm. It is extent.

[0093] In addition, as for the inert gas sprayed on an alloy molten metal, it is desirable to use a controlled atmosphere and a thing of the same kind.

[0094] There is especially no limit in the inert gas which is a controlled atmosphere at the time of carrying out ambient atmosphere this invention, and it is Ar gas, helium gas, and N<sub>2</sub>. Although what is necessary is just to choose from various inert gas, such as gas, suitably, it is desirable to use Ar gas. Moreover, what is necessary is for there to be especially no limit also in the pressure of a controlled

atmosphere, and just to determine it as it suitably. For example, what is necessary is just to carry out in the inert gas style of 0.1 - 2 atmospheric-pressure extent, usual, and one atmospheric pressure, in order to make structure of equipment simple. Even when an alloy molten metal is cooled in the gas stream of such a pressure, the above-mentioned windshield or by using an inhalation-of-air means further, controlled atmosphere contamination of a between [ an alloy molten metal and cooling rollers ] can be lessened remarkable, and homogeneity of the diameter of crystal grain near the roll side can be made high. For example, being referred to especially as 10nm or less can make easy 13nm or less of standard deviation of the diameter of crystal grain in the field near the roll side. The field near the roll side in this case is the same as the field P mentioned above, and it is a field from a roll side to 1/5 of magnet thickness.

[0095] As for the standard deviation of the diameter of crystal grain in this field, computing as follows is desirable. First, the photograph with which about 100 or more crystal grain enters into a visual field with a transmission electron microscope all over the above-mentioned field is taken. 30 or more sheets of this photograph are preferably photoed 50 or more sheets at random all over the above-mentioned field, and the mean particle diameter in the inside of each visual field is measured by image analysis etc. The mean particle diameter in this case usually turns into an average diameter when converting crystal grain into a circle. Subsequently, it asks for the standard deviation of such mean particle diameter.

[0096] When not preparing the windshield described above in the piece rolling method, and when using the congruence rolling method, it is desirable to maintain especially at the inert gas ambient atmosphere of 10 or less Torr 90 or less Torr near the cooling roller peripheral surface where an alloy molten metal collides, and to cool an alloy. If it cools in such a reduced pressure ambient atmosphere, it is lost that inert gas is involved in between an alloy and a cooling roller peripheral surface, the adhesion of an alloy and a cooling roller peripheral surface will improve, partial dispersion of the cooling rate of a roll side will be lost, the detailed and uniform grain structure will be obtained, and the permanent magnet which has high magnetic properties will be realized.

[0097] Moreover, when cooling the alloy of comparatively little presentation of R content, for example, the alloy whose R content is 6 - 9.2 atom % extent, also in order to avoid the supercooling by the controlled atmosphere, it is desirable to cool in the reduced pressure

ambient atmosphere of the above-mentioned range.

[0098] In addition, although there is especially no minimum of the ambient pressure force, since it will become easy to produce discharge between the coil for high-frequency induction heating, and a cooling roller etc. if less than 10 to 3 Torr of ambient pressure force are especially set to less than 10 to 4 Torr when using a radio frequency heating method, in order to molten-metal-ize an alloy, it is desirable to make an insulation of a coil severe.

[0099] The crevice which originates in a roll side side at controlled atmosphere contamination is hardly seen, and the permanent magnet ingredient manufactured in such a reduced pressure ambient atmosphere has the high homogeneity of the diameter of crystal grain near the roll side. For example, being referred to especially as 7nm or less can make easy 10nm or less of standard deviation of the diameter of crystal grain in the field near the roll side.

[0100] In addition, also when cooling in a reduced pressure ambient atmosphere, the above-mentioned blasting of an inert gas style is effective.

[0101] Although what is necessary is for there to be especially no limit in the dimension of the cooling roller used by cooling condition this invention, and just to consider as a suitable dimension according to the purpose, it is usually about 20-100mm in the diameter of 150-1500mm, and width of face. Moreover, the hole for water cooling may be prepared centering on the cooling roller.

[0102] The peripheral velocity of a cooling roller is 1 - 50 m/s, especially 5 - 35 m/s preferably, although it changes also with various conditions, such as a presentation of an alloy molten metal, organization of the permanent magnet ingredient made into the purpose, and existence of heat treatment. Carrying out is desirable. The crystal grain of most permanent magnet ingredients obtained as peripheral velocity is under the above-mentioned range becomes large too much. Moreover, if peripheral velocity exceeds the above-mentioned range, most will become amorphous and magnetic properties will fall.

[0103] In addition, a cooling roller is usually installed so that the shaft may become almost level. In this case, although a nozzle may be prepared on the apparent vertical which passes along the shaft of a cooling roller as shown in drawing 3, you may prepare in the cooling roller hand-of-cut near side (drawing Nakamigi side) or hand-of-cut drawer back (left-hand side in drawing) of said apparent vertical if needed. The example prepared in the cooling roller hand-of-cut drawer back is shown in drawing 2. In such a case, it is desirable to make

into 45 degrees or less the include angle theta which a flat surface including the shaft of said apparent vertical and a cooling roller and a flat surface including the core (core of an alloy molten metal delivery) B of a nozzle and the shaft of a cooling roller make.

[0104] Moreover, although it is good also as a configuration with which an alloy molten metal collides from a direction almost perpendicular to the peripheral surface of a cooling roller as shown in drawing 3, it is desirable to make an alloy molten metal collide from across to a cooling roller peripheral surface, as preferably shown in drawing 2. That is, it is desirable to carry out the regurgitation of the alloy molten metal to the cooling roller hand-of-cut drawer back (left-hand side in drawing) of a flat surface including the core B of a nozzle and the shaft of a cooling roller. When the center position of the alloy molten metal which collides with a cooling roller peripheral surface is specifically set to A, it is desirable to make into 45-78 degrees the include angle phi which the plane of composition and straight line AB of a cooling roller peripheral surface in A make. Thus, by making an alloy molten metal collide from across to a cooling roller peripheral surface, splashes of an alloy molten metal in case an alloy molten metal collides with a cooling roller peripheral surface are suppressed, and the adhesion of an alloy molten metal and a cooling roller becomes good. If such effectiveness will become inadequate if an include angle phi exceeds said range, and it becomes said under range, the inclination for an alloy molten metal to slide on a cooling roller peripheral surface will appear, and the adhesion of an alloy molten metal and a cooling roller peripheral surface will fall.

[0105] When the location of the apparent vertical and cooling roller peripheral surface passing through a location B at which it crosses is set to C, as for the die length Ng of a straight line BC, it is desirable that it is 1-7mm. Carrying out [ and ] thermal expansion of the cooling roller by cooling of an alloy molten metal, a cooling roller is 50 micrometers. Since the eccentricity of extent is unescapable, if distance Ng becomes said under range, fluctuation of the cooling conditions by these will pose a problem. If distance Ng exceeds said range, the breathed-out alloy molten metal will spread near a cooling roller peripheral surface, or will become liquid drop-like, and a homogeneous permanent magnet ingredient will become is hard to be obtained.

[0106] The differential pressure (differential pressure) of the top face of an alloy molten metal and inferior surface of tongue in a nozzle is 0.1 - 0.5 kgf/cm<sup>2</sup>. It considers as within the limits and it is desirable

to keep it almost constant the inside of the alloy molten metal regurgitation. If differential pressure is kept almost constant and the regurgitation of the alloy molten metal is carried out within the limits of this, discharge quantity will be stabilized and the small permanent magnet ingredient of the variation in a property will be obtained. Differential pressure is generated according to the hydrostatic pressure of the alloy molten metal in a nozzle, the difference of the ambient pressure force of the top face of the alloy molten metal in a nozzle, and the ambient pressure force at the bottom, etc. What is necessary is to intercept the ambient atmosphere by the side of a cooling roller, and the ambient atmosphere by the side of the alloy molten metal top face in a nozzle, to decompress a cooling roller side, or to pressurize an alloy molten metal top-face side, and just to control differential pressure that what is necessary is just to control the amount of supply of the alloy molten metal into a nozzle, in order to compensate reduction of the differential pressure accompanying the regurgitation of an alloy molten metal and to maintain the differential pressure of the above-mentioned range.

[0107]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0108] The base material was rotated moving a cutting tool crosswise [ of the peripheral surface of the cylindrical base material made from a copper beryllium alloy ], and the spiral continuation slot was formed in the peripheral surface of a base material by cutting. Subsequently, Cr surface layer was formed with electroplating using the Sargent bath general to the peripheral surface of a base material, and it considered as the cooling roller. The thermal conductivity of a base material is  $0.43\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$ , and the thermal conductivity of  $3.6\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$  and Cr surface layer is Vickers hardness Hv of Cr surface layer. It was 950. The passing speed of the cutting tool in the case of cutting and the distance of a cutting tool and a base material were changed, and the cooling roller shown in the following table 1 was produced. In addition, the outer diameter of a base material is set to 400mm, and the thickness of Cr surface layer is 35 micrometers. It carried out. Cr surface layer was formed in the thickness of about 1 law as shown in drawing 1 . The slot of these cooling rollers was a letter of a sign curve as the cross-section configuration in a cross section including the shaft of a cooling roller indicated to be to drawing 1 .

[0109] These cooling rollers were applied to the piece rolling method, and the thin band-like permanent magnet ingredient was manufactured as



follows.

[0110] First, the alloy ingot which has the presentation (a numeric value expresses atomic percent) of 9.5Nd-2.5Zr-8.0B-80Fe was produced by the arc dissolution. The obtained alloy ingot was put into the quartz nozzle, and it considered as the shape of a molten metal by high-frequency induction heating. This alloy molten metal is breathed out from a nozzle, high-speed quenching is carried out with a cooling roller, and it is 45 micrometers in width of face of 2mm, and thickness. The thin band-like permanent magnet ingredient was obtained. The cooling roller was installed so that the shaft might become almost level, and the nozzle has been arranged so that it may be located on the apparent vertical by which the delivery passes along the shaft of a cooling roller. Moreover, the include angle phi was made into 35 degrees, and distance Ng was set to 5mm and it made the ambient atmosphere at the time of cooling Ar gas of 15Torr(s). Moreover, in connection with the regurgitation of an alloy molten metal, an alloy molten metal is poured in into a nozzle, and it is differential pressure 0.22 - 0.28 kgf/cm<sup>2</sup> It maintained.

[0111] It is the peripheral velocity of a cooling roller 28 m/s The coercive force (iHc) of the permanent magnet ingredient when carrying out and a maximum energy product ((BH) max), and iHc The width of face V80 of the peripheral velocity which becomes 80% or more of the maximum was investigated. The peripheral-velocity dependency of magnetic properties will be low, so that the value of V80 is large. These results are shown in Table 1. Moreover, the situation of the protruding line of the roll side of the permanent magnet ingredient corresponding to the slot of a cooling roller peripheral surface is shown in Table 1.

[0112]

[Table 1]

| 冷却ロール<br>No. | 溝間距離<br>( $\mu\text{m}$ ) | 溝深さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | Ra<br>( $\mu\text{m}$ ) | 永久磁石材料                    |                         |              |                   |                        |
|--------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------|-------------------|------------------------|
|              |                           |                          |                         | 凸条高さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | Ra<br>( $\mu\text{m}$ ) | iHc<br>(kOe) | (BH)max<br>(MG0e) | V <sub>80</sub><br>(m) |
| 1            | 180                       | 10                       | 2.9                     | 8                         | 2.5                     | 8.5          | 19                | 24                     |
| 2            | 140                       | 8                        | 1.9                     | 7                         | 1.7                     | 8.3          | 18.5              | 22                     |
| 3            | 220                       | 15                       | 4.5                     | 12                        | 3.7                     | 8.8          | 19                | 23                     |
| 4 (比較)       | 400                       | 12                       | 3.2                     | 11                        | 3.0                     | 8.2          | 17.5              | 3                      |
| 5 (比較)       | 50                        | 7                        | 2.0                     | 4                         | 1.5                     | 8.1          | 17.8              | 4                      |

[0113] The effectiveness of this invention is clear from the result shown in Table 1.

[0114] in addition, Cr content of the roll side of each permanent magnet ingredient to 20nm or less -- about 100 ppm it was .

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view of a cooling roller.

[Drawing 2] It is the side elevation showing the physical relationship of the nozzle for alloy molten metal regurgitation, and a cooling roller.

[Drawing 3] It is the sectional view showing the example of a suitable configuration of a permanent magnet ingredient manufacturing installation.

[Drawing 4] It is the sectional view showing the suitable example of the inhalation-of-air member of inert gas.

[Drawing 5] It is the sectional view showing the suitable example of the injection member of inert gas.

[Description of Notations]

11 Alloy Molten Metal

111 Alloy

112 Thin Band-like Permanent Magnet Ingredient

113 Paddle

12 Nozzle

13 Cooling Roller

131 Base Material

132 Surface Layer

100 Injection Member

101 Side Attachment Wall  
102 Slit-like Injection Tip  
103 Free Passage Hole  
104 Gas Pipe  
200 Inhalation-of-Air Member  
201 Side Attachment Wall  
202 Slit-like Inlet  
203 Free Passage Hole  
204 Gas Pipe

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

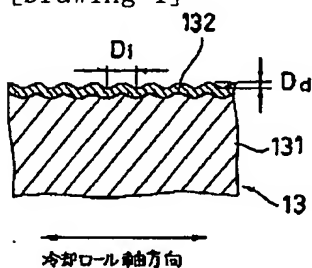
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

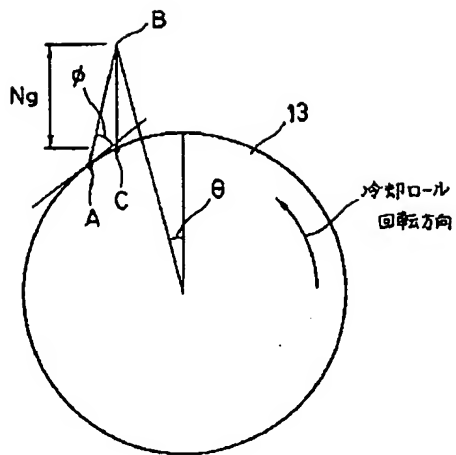
## DRAWINGS

---

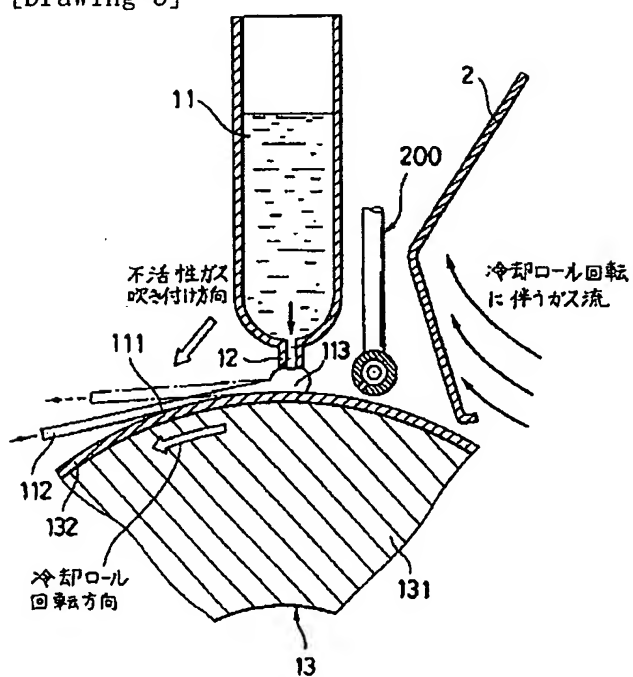
[Drawing 1]



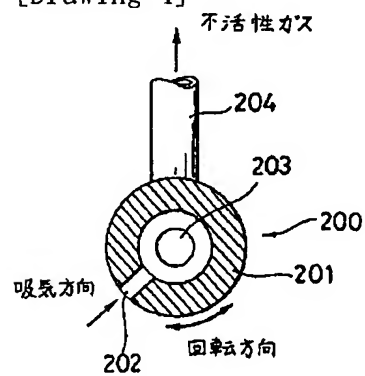
[Drawing 2]



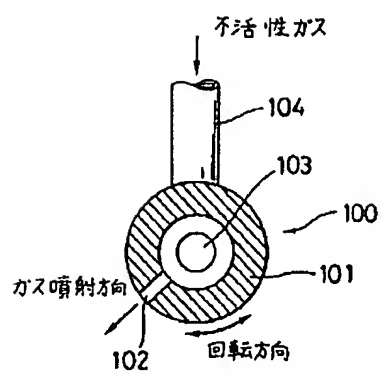
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



---

[Translation done.]